Série A, nº 958
Nº d'ordre :
983

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION SCIENCES)

par

Monique PEREZ y JORBA

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude des systèmes Zircone-oxydes de terres rares

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 31 mars 1962 devant la Commission d'examen :

MM. CHAUDRON *Président*
HOCART, COLLONGUES *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Série A, nº 958
Nº d'ordre :
983

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION SCIENCES)

par

Monique PEREZ y JORBA

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude des systèmes zircone-oxydes de terres rares

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 31 mars 1962 devant la Commission d'examen :

MM. CHAUDRON — *Président*

HOCART, COLLONGUES — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

BIBLIOTHÈQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	I	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUBEL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique .
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS		Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT		Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMAN.	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère
M^me^ ALBE-FESSARD.		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
M^lle^ QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET		Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me^ COUTURE		Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle^ FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.)
M^me^ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle^ VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET		Mécanique des fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE		Tech. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE...		Phys. E.N.S. (Orsay).

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

A Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON
Membre de l'Institut

A Monsieur Robert COLLONGUES
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences

Sincère et profonde reconnaissance

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538128_0010

Nous exprimons notre respectueuse gratitude à M. Georges Chaudron, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Laboratoire et la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous accorder.

Notre travail a pu être mené à bien grâce aux techniques de haute température dont disposait le Laboratoire, en particulier du four à images. Nous tenons à remercier sincèrement M. Léon Moreau, Directeur Adjoint du Centre d'Études de Chimie Métallurgique qui a pris une part importante à la mise au point de ces techniques nouvelles.

M. Robert Collongues, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, Chef de Service au Laboratoire de Vitry a assuré la direction de notre travail de thèse. Nous le prions de croire à notre très profonde reconnaissance. Nous remercions également notre collègue M. J. Stöcker, Ingénieur-Docteur qui fut à la base de nos premiers succès.

Enfin, nous adressons nos remerciements à tous nos camarades du Laboratoire de Vitry, en particulier, M. Jean Lefèvre, Mme H. Mondange et Mlle F. Queyroux pour quelques années d'amicale collaboration.

Référence : *Thèse de Paris*, 1962.

Centre d'Études de Chimie Métallurgique
(Professeur G. Chaudron)
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES ZIRCONE-OXYDES DE TERRES RARES

Par

Monique PEREZ y JORBA

INTRODUCTION

L'intervention des phénomènes de non-stœchiométrie en chimie minérale est connue depuis longtemps. On sait aujourd'hui que la structure de la plupart des composés minéraux présente de nombreux défauts ponctuels ; par exemple des lacunes, des atomes hors de position dans le réseau, des substitutions. Cependant dans les domaines de la chimie où prédomine nettement le caractère ionique des liaisons, dans la chimie des oxydes par exemple, les possibilités de formation de phases non stœchiométriques étendues sont assez réduites à basse ou moyenne température.

A haute température, au contraire, l'accroissement de l'agitation thermique favorise la création de nombreux défauts ponctuels et des phases non stœchiométriques d'étendue importante peuvent se former. Par traitement thermique convenable, l'arrangement de ces défauts ponctuels peut être modifié et l'on voit apparaître des structures nouvelles pour des compositions particulières de la solution solide.

Le développement récent des études sur les hautes températures ouvre un vaste domaine où le chimiste peut rencontrer de très beaux exemples de phases non stœchiométriques de types variés susceptibles de subir des transformations au cours des traitements thermiques.

Un matériau de haute température a depuis longtemps retenu notre attention au Laboratoire de Vitry : l'oxyde de zirconium ou zircone ZrO_2. *Plusieurs recherches lui ont été consacrées ; l'une d'elles le travail de thèse de J. Stöcker a permis de préciser les conditions de la stabilisation de la zircone par addition de différents oxydes étrangers. Parmi ces éléments d'addition, les oxydes de terres rares apparaissent comme les stabilisants les plus efficaces.*

D'autre part, l'existence de remarquables analogies structurales entre la zircone et les oxydes de terres rares permettait d'envisager la possibilité de formation de solutions solides étendues entre ces composés.

Les systèmes zircone-oxydes de terres rares présentaient donc pour nous un double intérêt théorique et pratique. C'est ce qui nous a conduit à envisager leur étude détaillée et l'établissement de leurs diagrammes d'équilibre.

Avant d'entreprendre cette étude, il était indispensable de disposer d'une méthode rigoureuse de chauffage à très haute température. Nous avons adopté une technique de concentration de rayonnement : le four à images. Cet appareil utilisé depuis plusieurs années dans notre Laboratoire reçoit aujourd'hui de nombreuses applications dans différents domaines de la recherche et de l'industrie.

Il était également indispensable de préciser les conditions de stabilité des différentes formes de la zircone et des oxydes de terres rares. Cette étude préliminaire

nous a conduit à la mise en évidence de nouvelles transformations des oxydes de terres rares dont le polymorphisme était encore très discuté.

La solubilité des oxydes de terres rares dans la zircone est très élevée à haute température. Il se forme une solution solide lacunaire dont la structure évolue d'une manière continue depuis la structure de type fluorine de la zircone jusqu'à la structure de type Tl_2O_3 des oxydes de terres rares. A basse température, au contraire, des lacunes de miscibilité apparaissent dans le domaine de cette phase.

La mise en évidence de la solution solide continue de haute température et de sa décomposition à basse température nous permet déjà d'ébaucher un diagramme d'équilibre des systèmes envisagés. L'étude des transformations de la solution solide au cours du refroidissement va nous conduire à une description plus complète de ces diagrammes d'équilibre.

En effet, à la suite de traitements thermiques convenables nous pouvons mettre en évidence la formation de quatre phases nouvelles. Chacune d'entre elles est caractérisée par l'apparition sur le diagramme de Debye-Scherrer d'un système d'interférences supplémentaires se superposant aux interférences principales du diagramme de la phase de haute température. On peut en conclure que les structures des phases nouvelles dérivent des structures de type fluorine ou de type Tl_2O_3 de la solution mère.

Le mécanisme de leur formation est précisé dans le cas de la plus importante d'entre elles : la phase pyrochlore. Nous montrons qu'elle dérive de la solution solide de type fluorine par une transformation ordre-désordre. La structure des phases pyrochlore présente la propriété remarquable d'être déterminée presque exclusivement par des considérations géométriques. Cette remarque importante nous permet d'envisager une interprétation de l'étendue du domaine d'homogénéité de ces phases non stœchiométriques.

Finalement on peut dire que les oxydes de terres rares forment avec la zircone à haute température une solution solide d'étendue importante présentant deux sortes de défauts : des lacunes et des substitutions. Au cours du refroidissement des structures nouvelles se forment par suite de répartitions particulières de ces défauts dans la structure. C'est à partir des résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de cette solution solide et de ses transformations que nous pouvons proposer en conclusion de notre travail, les diagrammes d'équilibre des systèmes zircone-oxydes de terres rares envisagés.

Notre exposé sera divisé en cinq parties :

I. — Structures et transformations allotropiques de la zircone et des oxydes de terres rares.

II. — Étude des solutions solides cubiques entre la zircone et les oxydes de terres rares.

III. — Formation de structures nouvelles dans le domaine de la solution solide.

IV. — Étude particulière des phases pyrochlore et de leur transformation ordre-désordre.

V. — Diagrammes d'équilibre des systèmes zircone-oxydes de terres rares.

L'étude des diagrammes d'équilibre des systèmes zircone-oxydes de terres rares nécessitait une connaissance précise des structures de ces oxydes à toute température. La zircone et certains oxydes de terres rares subissent, en effet, des transformations allotropiques. L'étude de ces transformations a fait l'objet de très nombreux travaux dont les résultats sont souvent contradictoires.

Plusieurs formes allotropiques de la zircone ont été signalées. Mais il est bien établi aujourd'hui que la zircone pure ne présente que deux variétés : une forme monoclinique stable à basse température et une forme quadratique stable à haute température. La forme cubique souvent envisagée n'existe pas pour la zircone pure [1]. Les conditions de stabilisation de cette forme par addition d'oxydes étrangers ont été précisées par J. Stöcker [2].

L'étude du polymorphisme des oxydes de terres rares est rendue délicate par la persistance de phases métastables à des températures relativement élevées. Il en résulte que l'existence de transformations allotropiques demeure, aujourd'hui encore, très discutée. Nous avons précisé le domaine de stabilité des différentes formes des oxydes.

Au cours de nos expériences nous avons utilisé une méthode nouvelle de chauffage à haute température : le four à images. L'emploi de cette technique a permis d'éliminer un certain nombre de causes d'erreurs intervenant dans l'établissement des diagrammes d'équilibre à haute température.

Dans ce chapitre nous donnerons tout d'abord une description sommaire du four à images utilisé au Laboratoire [3] et nous indiquerons ses principaux avantages. Nous rappellerons brièvement les connaissances actuelles sur la transformation allotropique de la zircone. Nous décrirons ensuite les expériences qui nous ont permis de mettre en évidence des transformations réversibles dans certains oxydes de terres rares.

Enfin, nous étudierons l'influence de la dissolution de petites quantités de zircone sur la structure des oxydes de terres rares.

(1) J. STÖCKER et R. COLLONGUES, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1957, **245**, 695.

(2) J. STÖCKER, *Thèse Paris*, 1960.

(3) R. COLLONGUES, Conférence à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale de Paris, avril 1960.

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURES ET TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES DE LA ZIRCONE ET DES OXYDES DE TERRES RARES

A. — Méthodes de traitement thermique à haute température. Le four à images

Au cours de nos expériences nous avons souvent été conduit à effectuer des traitements thermiques à des températures nettement supérieures aux températures réalisées couramment, au Laboratoire.

Le chauffage des échantillons à des températures comprises entre 1 300 et 1 450° C a été effectué dans un four à éléments de siliciure de molybdène (super kanthal). De 1 450 à 1 600° C nous avons utilisé un four à enroulement de platine rhodié (Pt — 40 p. 100 Rh) et entre 1 600° et 1 800° C un four à enroulement de rhodium pur. Enfin notre principal moyen de chauffage à très haute température a été le « four à images ».

La figure 1 représente un schéma du four que nous avons utilisé. Ce four comprend deux miroirs paraboliques identiques argentés sur leur face arrière et placés face à face, à une distance de 3 m l'un de l'autre. Au foyer de l'un des miroirs M_1 se trouve un arc électrique A ; après réflexions l'image du cratère de l'arc se forme au foyer du second miroir M_2 où se trouve placé l'échantillon à chauffer E. La distance focale des miroirs est de 675 mm. L'arc à électrodes de graphite a une puissance de 45 kVA. Le cratère du charbon positif est maintenu automatiquement au foyer du miroir par un système bilame qui règle l'avance ou l'arrêt du charbon.

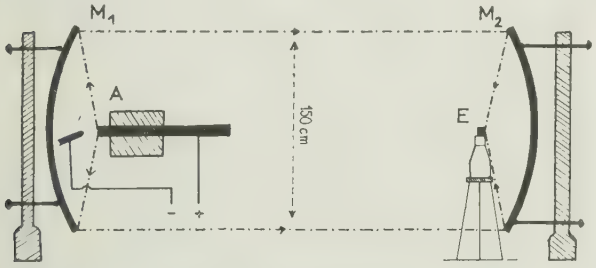


FIG. 1. — *Schéma de principe du four à images.*

M_1, M_2 : miroirs paraboliques ;
A : lampe à arc ;
E : échantillon.

L'échantillon est placé au foyer du second miroir sur un creuset de cuivre refroidi ce qui permet le chauffage sans trace de pollution par le support. Un bac entourant le creuset permet d'effectuer une trempe rapide à l'eau. L'échantillon peut tourner autour d'un axe vertical ce qui permet d'homogénéiser la température. La mesure des températures au four à images est délicate. Il est en effet difficile de réaliser un corps noir dans les conditions de fonctionnement de l'appareillage. Cependant, les mesures faites à l'aide du pyromètre optique Ribaud sur des échantillons de température de fusion connue (Al_2O_3 par exemple) ont donné des résultats suffisamment précis et très reproductibles. Ainsi nous avons trouvé respectivement 2 020° C et 2 660° C pour les températures de fusion de l'alumine et de la zircone (températures généralement admises : $T_f Al_2O_3 = 2\,015°$ C, $T_f ZrO_2 = 2\,700°$ C). La précision atteinte dépend en premier lieu de la nature du matériau étudié, de sa couleur et de sa géométrie. Nous nous sommes efforcé d'opérer toujours dans les mêmes conditions expérimentales.

Tous les oxydes réfractaires à l'exception de la thorine ont été fondus aisément sans calorifuge à l'aide de ce dispositif. Des températures de l'ordre de 3 000° C sont ainsi réalisées. Dans notre travail le four à images s'est révélé un outil précieux pour les traitements thermiques au-dessus de 2 000° C. Il présente de nombreux avantages. En effet dans les systèmes où interviennent des oxydes de terres rares les principales causes d'erreurs sont dues :

1° Aux modifications de valence qui peuvent se produire au cours des différents traitements thermiques effectués dans des fours où l'atmosphère est plus ou moins réductrice.

2° A la pollution des échantillons par les creusets : formation d'aluminates avec les supports d'alumine par exemple.

3° A l'insuffisance des méthodes de trempe.

Nous avons pu éliminer ces causes d'erreurs et effectuer des chauffages à très haute température dans d'excellentes conditions :

a) le chauffage au-dessus de 2 500° C peut être réalisé en atmosphère oxydante ;

b) l'emploi du creuset refroidi a éliminé totalement tout danger de pollution ;

c) enfin notre dispositif s'est révélé particulièrement efficace pour obtenir des trempes énergiques ce qui nous

a permis de mettre en évidence des phases stables seulement au-dessus de 2 000° C et dont la décomposition est très rapide.

L'étude des différentes préparations a été faite par analyse cristallographique par la méthode de Debye-Scherrer utilisant le rayonnement monochromatique du cobalt $\lambda CoK_{\alpha_1} = 1{,}7889$ Å avec enregistrement sur film ou à l'aide d'un diffractomètre à compteur.

B. — Transformation allotropique de la zircone

Deux variétés de la zircone pure sont connues avec certitude :

1° La forme monoclinique stable de la température ordinaire à 1 100° C environ. Ses paramètres cristallins sont $a = 5{,}147$ Å ; $b = 5{,}210$ Å, $c = 5{,}314$ Å, $\beta = 80°48'$ ([4]) ([5]) et sa structure est du type fluorine fortement déformé.

2° La forme quadratique stable au-dessus de 1 100° C de structure fluorine légèrement déformée. Ses paramètres sont $a = b = 5{,}085$ Å, $c = 5{,}166$ Å $\left(\frac{c}{a} = 1{,}016\right)$. Cette phase quadratique ne peut être conservée par trempe, elle se transforme toujours en donnant naissance à la forme monoclinique. Cependant on peut l'obtenir à l'état métastable par cristallisation de la zircone amorphe précipitée à partir d'un sel de zirconium.

L'existence d'une forme cubique de la zircone ne semble pas devoir être envisagée. Plusieurs expériences récentes, en particulier celles de J. Lefèvre et R. Collongues ont montré que cette variété n'existait pas pour la zircone pure ([6]).

C. — Structures et transformations allotropiques des oxydes de terres rares

a) **Différentes structures des oxydes de terres rares.** — Suivant la nature du produit ayant servi à leur préparation et les conditions de traitement thermique, les oxydes de terres rares A_2O_3 se présentent sous différentes variétés allotropiques. Goldschmidt ([7]) a pu mettre en évidence trois structures :

A hexagonale ;
B inconnue ;
C cubique.

Jusqu'à ces dernières années la forme B n'avait pas été interprétée. Récemment Cromer ([8]) et Guentert ([9]) ont pu l'identifier comme étant monoclinique pour les oxydes de samarium et de gadolinium.

La structure cubique C est assez voisine de la structure type fluorine, les atomes métalliques forment un réseau cubique à faces centrées, tandis que les atomes d'oxygène occupent six à huit positions réservées aux atomes de fluor dans la fluorine laissant ainsi deux lacunes par maille. Le diagramme de Debye-Scherrer présente les interférences de la structure fluorine mais également un certain nombre de raies supplémentaires indiquant une modification de la symétrie. La structure est cubique centré type Tl_2O_3 et la maille possède un paramètre de l'ordre de 11 Å c'est-à-dire sensiblement le double du paramètre de la maille fluorine des oxydes de métaux tétravalents (CeO_2 $a = 5{,}41$ Å, ThO_2 $a = 5{,}60$ Å).

Si l'on classe les éléments des terres rares par ordre de numéro atomique croissant on rencontre successivement à 1 500° C les structures suivantes :

— La structure hexagonale A mise en évidence pour les oxydes des éléments compris entre le lanthane et le samarium.

— La structure monoclinique B identifiée pour les oxydes Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, la structure C apparaissant à partir du terbium ($Z = 65$) et pour tous les éléments de numéro atomique plus élevé.

Si les trois structures semblent bien déterminées, le polymorphisme des oxydes de terres rares est encore très discuté et de nombreuse divergences existent entre les résultats des différents auteurs.

Shafer et Roy ([10]) ont donné un aperçu de ce polymorphisme, leurs résultats sont résumés sur la figure 2.

Pour les premiers termes de la série on observe une structure cubique C à basse température et la structure hexagonale A à haute température. A partir du néodyme ($Z = 60$) apparaît la forme B monoclinique stable entre 950° C et 1 050° C, température au-delà de laquelle apparaît la forme hexagonale.

Les oxydes de samarium et de gadolinium sont cubiques à basse température et monocliniques au-dessus de 900° C et 1 000° C. Enfin à partir du terbium la structure cubique est stable à toute température.

Ces résultats sont en désaccord avec une publication récente de Roth et Schneider ([11]) qui après avoir effectué différents traitements thermiques sur les oxydes de terres rares arrivent à une conclusion toute différente. Aucun oxyde ne subirait de transformation réversible ; la forme cubique préparée à basse température pour les éléments compris entre le lanthane et le gadolinium n'existerait qu'à l'état métastable.

([4]) O. RUFF et F. EBERT, *Z. anorg. Chem.*, 1929, **180**, 19.
([5]) J STÖCKER et R. COLLONGUES, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1957, **244**, 83.
([6]) J. LEFÈVRE, R. COLLONGUES et M. PEREZ Y JORBA, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1959, **249**, 2329.
([7]) V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH et T. BARTH, *Skrifter Norske Videnskaps Akad. Oslo. I. Mat. Naturw. Kl,*, 1925, n° 5.
([8]) D. T. CROMER, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 753.
([9]) O. J. GUENTERT et R. L. MOZZI, *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 746.
([10]) M. W. SHAFER et R. ROY, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42**, 563.
([11]) R. S. ROTH et S. J. SCHNEIDER, *J. Research N. B. S. Physics and Chemistry*, 1960, **64** A, n° 4.

Nos expériences nous ont permis de mettre en évidence des transformations réversibles cubique-monoclinique des oxydes de dysprosium et de gadolinium et de leurs solutions solides ([12]).

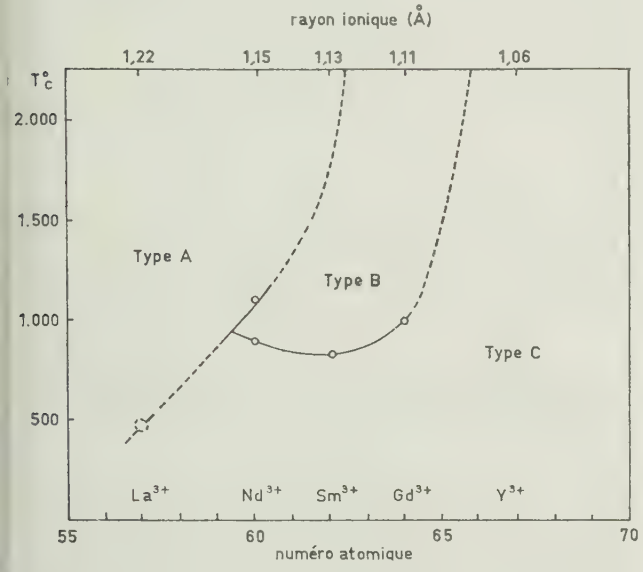


FIG. 2. — *Polymorphisme des oxydes de terres rares en fonction du numéro atomique de l'élément trivalent (Shafer et Roy).*

Type A hexagonal ;
Type B monoclinique ;
Type C cubique.

b) **Transformation des oxydes de dysprosium et de gadolinium.** — L'oxyde de dysprosium cubique à la température ordinaire se transforme aux environs de 2 300° C pour donner la forme monoclinique B. Nous avons réalisé ce chauffage au four à images et notre dispositif nous a permis de conserver la forme B grâce à une trempe particulièrement énergique. A partir de l'oxyde monoclinique, on peut par chauffage à 1 700° C, régénérer l'oxyde cubique. La transformation est très rapide. La figure 3 montre le diagramme de Debye-Scherrer que nous avons obtenu après chauffage au four à images.

L'oxyde de gadolinium cubique également à la température ordinaire se transforme en oxyde monoclinique aux environs de 1 000° C. La transformation inverse en dessous de 1 000° C est très lente. Nous avons pu la mettre en évidence en effectuant un broyage préalable de cet échantillon d'oxyde monoclinique pendant 30 heures dans un broyeur. Après chauffage à 900° C pendant 8 jours de cet échantillon broyé la forme cubique est alors réapparue. La réversibilité de la transformation est ainsi démontrée.

FIG. 3. — *Diagramme de Debye-Scherrer de l'oxyde* Dy_2O_3 *après chauffage au four à images et trempe à l'eau. On note la présence de 2 formes : forme cubique C + forme monoclinique B.*

× : interférences correspondant à la forme monoclinique B.

On peut envisager la création par broyage de défauts de types divers qui constitueront des centres de germination pour la formation de la nouvelle phase au cours de la transformation.

Nous avons étudié la variation de la température de transformation cubique-monoclinique dans les solutions solides entre les deux oxydes Dy_2O_3 et Gd_2O_3.

Nos résultats sont indiqués dans le tableau ci-après (p. 6).

Les oxydes de dysprosium et de gadolinium forment une série continue de solutions solides dont la température de transformation cubique $\rightleftarrows$ monoclinique varie régulièrement entre 2 300° C et 1 000° C (fig. 4).

L'ensemble de ces résultats montre que la forme cubique est bien la forme stable à basse température pour les oxydes de dysprosium et de gadolinium. La température de transformation augmente à mesure que le numéro atomique du métal trivalent augmente, à

[12]) M. PEREZ Y JORBA, F. QUEYROUX et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. Franç. min. et crist.*, 1961, LXXXIV, 401-402.

	θ transformation
Gd_2O_3	1 000°
$(Gd_{0,7}Dy_{0,3})_2O_3$	1 250°
$(Gd_{0,5}Dy_{0,5})_2O_3$	1 550°
$(Gd_{0,4}Dy_{0,6})_2O_3$	1 650°
Dy_2O_3	2 300°

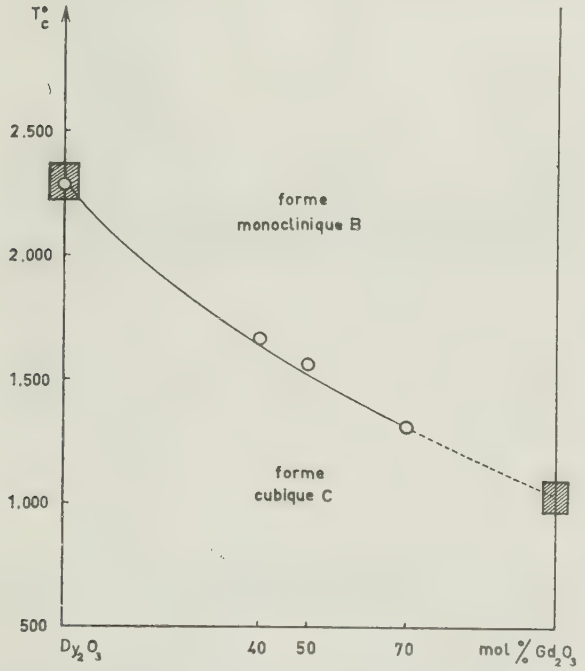


FIG. 4. — *Variation de la température de transformation* C ⇄ B *des solutions solides entre les oxydes* Dy_2O_3 *et* Gd_2O_3.

partir de l'holmium la phase cubique est stable dans tout le domaine de température.

Nous avons résumé ces conclusions dans la figure 5.

c) **Influence de la dissolution de la zircone sur la structure des oxydes de terres rares.** — La dissolution de zircone dans les oxydes Dy_2O_3, Gd_2O_3 et Sm_2O_3 entraîne une diminution de la stabilité de la structure monoclinique. L'étendue du domaine d'homogénéité de la phase monoclinique diminue quand

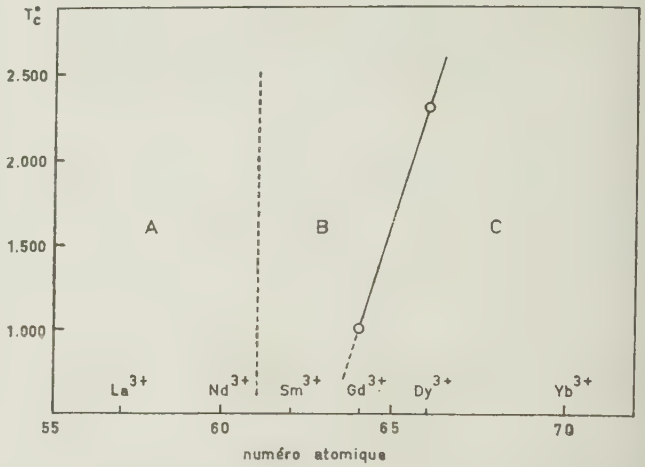


FIG. 5. — *Polymorphisme des oxydes de terres rares en fonction du numéro atomique de l'ion* A^{3+} *(résultats de nos expériences).*

la teneur en zircone augmente et pour un pourcentage suffisant en zircone la forme monoclinique disparaît.

Ainsi, alors que la forme cubique C pour l'oxyde de gadolinium se détruit après 1 000° C, elle est stable au-dessus de 2 000° C pour une solution solide contenant 35 p. 100 mol ZrO_2. Cette solution solide sera désignée par C_2 dans la suite de notre travail.

On observe le même phénomène avec l'oxyde Dy_2O_3 mais pour une teneur beaucoup plus faible en ZrO_2 : 6 à 7 mol p. 100 ZrO_2 suffisent pour stabiliser la forme cubique dans tout le domaine de température.

La dissolution de zircone dans l'oxyde Sm_2O_3 à la température du four à images entraîne également la diminution de l'étendue du domaine monoclinique. Mais il apparaît cette fois une solution solide hexagonale du type A. Cette forme hexagonale n'existe que dans les échantillons trempés très brutalement depuis des températures supérieures à 2 000° C. Une addition de 15 à 20 mol de ZrO_2 est nécessaire pour observer la disparition complète de la forme monoclinique.

A plus basse température (1 800° C par exemple) il semble qu'il soit possible de mettre en évidence la formation d'une solution solide cubique comme dans le cas des oxydes Dy_2O_3 et Gd_2O_3. Son étendue est très réduite.

On peut déduire de ces expériences la conclusion suivante : la dissolution de zircone dans les oxydes de terres rares monocliniques entraîne une diminution de la stabilité de cette structure qui évolue vers la structure cubique C (cas des oxydes Gd_2O_3 et Dy_2O_3) soit vers la structure hexagonale A (cas de l'oxyde Sm_2O_3 à haute température).

([18]) L. H. AHRENS, *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1952, **2**, 155.

Dans la suite de notre exposé nous ferons appel à des considérations géométriques mettant en jeu les dimensions des ions présents dans les solutions solides que nous avons préparées ; le tableau ci-contre indique les valeurs des rayons ioniques que nous avons utilisées [13].

	La^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}/Y^{3+}	Yb^{3+}	Sc^{3+}	Hf^{4+}	Zr^{4+}
r Å	1,14	1,04	1	0,97	0,92	0,86	0,81	0,78	0,79

CHAPITRE II

ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES CUBIQUES ENTRE LA ZIRCONE ET LES OXYDES DE TERRES RARES. TRANSITION CONTINUE STRUCTURE FLUORINE-STRUCTURE Tl_2O_3

La dissolution d'oxydes de terres rares dans la zircone entraîne la formation à haute température d'une solution solide d'étendue variable suivant la nature de l'oxyde d'addition. Cette solution solide sera désignée par C_1.

Pour de faibles teneurs en oxyde de terre rare cette solution solide possède la structure quadratique de la zircone pure. Dans son travail de thèse J. Lefèvre [14] [6] a montré que dans les systèmes $ZrO_2 — A_2O_3$ (à l'exception de A = La) on observait une évolution continue de cette structure quadratique vers une structure cubique type fluorine.

Nous nous sommes proposé l'étude de cette solution solide présentant la structure cubique faces centrées de la fluorine. Nous avons déterminé pour chaque système étudié et sur des produits chauffés au-dessus de 2 000° C, l'étendue de son domaine d'homogénéité et les variations de dimensions de la maille cristalline en fonction de la teneur en oxyde de terre rare.

D'autre part, nous avons montré que dans les systèmes $ZrO_2 — A_2O_3$ où A = Yb, Dy, Gd il existait à haute température une transition continue de la structure type fluorine à la structure type Tl_2O_3 des oxydes de terres rares.

Enfin, nous avons étudié la décomposition de ces solutions solides cubiques à plus basse température et mis en évidence l'existence de domaines biphasés. Cet ensemble de résultats nous a permis de tracer une première ébauche des diagrammes d'équilibre zircone-oxydes de terres rares.

A. — Solutions solides de haute température

On sait que la réactivité des oxydes réfractaires cristallisés est souvent très faible à haute température. Pour faciliter la réaction entre la zircone et les oxydes de terres rares, nous avons préparé nos échantillons par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe qui avait permis à J. Stöcker la préparation de nombreuses solutions solides et composés à base de zircone [15].

Nous avons préparé par cette méthode la série de solutions solides $ZrO_2 — A_2O_3$ dans lesquelles A = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb. La cristallisation est effectuée par chauffage à 1 000° C. Puis les échantillons sont broyés et comprimés sous forme de cubes. Ils sont ensuite chauffés au four à images à des températures supérieures à 2 000° C et trempés à l'air.

Les diagrammes de Debye-Scherrer sont effectués sur ces échantillons à l'aide du diffractomètre à compteur.

Les résultats obtenus nous permettent de classer en 2 groupes les oxydes de terres rares étudiés.

1° Les oxydes hexagonaux (oxyde de lanthane et oxyde de néodyme) qui forment avec la zircone des composés stables au-dessus de 2 000° C. La nature de ces composés sera précisée au chapitre IV et les systèmes $ZrO_2 — La_2O_3$ et $ZrO_2 — Nd_2O_3$ seront également décrits dans ce chapitre.

2° Les oxydes monocliniques ou cubiques (oxydes de samarium, gadolinium, dysprosium, ytterbium dont la solubilité dans la zircone est très élevée à haute température.

La solution solide $ZrO_2 — A_2O_3$ ainsi formée est de type lacunaire de formule générale :

$$Zr^{4+}_{1-x} \quad A^{3+}_{x} \quad O^{2-}_{2-\frac{x}{2}} \quad \square_{\frac{x}{2}}$$

A mesure que la teneur en oxyde de terre rare augmente la substitution dans la zircone d'ions Zr^{4+} par des ions A^{3+} conduit à la formation de nouvelles lacunes dans le réseau des anions.

[14] J. Lefèvre, *Thèse Paris*, 1962.

[15] J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1957, **245**, 431.

L'étude de la structure de cette solution solide s'est révélée d'un intérêt particulier par suite de la mise en évidence d'une évolution continue en fonction de la teneur en oxyde de terre rare ([16]).

a) **Étendue du domaine d'homogénéité.** — L'étendue de la solution solide est très variable suivant la nature de l'oxyde d'addition. Elle est d'autant plus importante que le rayon ionique $r_{A^{3+}}$ est plus petit donc plus voisin de l'ion Zr^{4+} ($r_{Zr^{4+}} = 0{,}79$ Å).

Pour les systèmes ZrO_2 — A_2O_3 dans lesquels A = Sm, Gd, Dy, Yb, le domaine de cette phase commence aux environs de 10 mol p. 100 A_2O_3 quel que soit l'oxyde considéré ([6]).

Les solubilités maximales au contraire augmentent à mesure que le rayon ionique de l'élément terre rare décroît ; on observe même une solubilité totale pour l'oxyde d'ytterbium.

Le tableau ci-dessous indique la solubilité maximale en mol p. 100 de l'oxyde A_2O_3 dans la zircone.

A^{3+}	Sm	Gd	Dy	Yb
Solubilité maximale mol p. 100 A_2O_3	57	66	92	Solubilité totale

Pour des teneurs en oxyde de terre rare supérieures à ces limites de solubilité, on observe la formation d'un domaine biphasé. Les phases présentes dans ce domaine sont :

1° Pour le système ZrO_2 — Sm_2O_3 la solution solide cubique limite et une solution solide hexagonale du type A des oxydes de terres rares (voir chap. I).

2° Pour les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3 et ZrO_2 — Dy_2O_3 la solution solide cubique limite et la solution solide limite monoclinique de la zircone dans l'oxyde de terre rare. Nous avons en effet montré (chap. I) que cette forme monoclinique (type B) était la forme stable à haute température des oxydes de gadolinium et de dysprosium.

b) **Variation des dimensions cristallines.** — Le diagramme de Debye-Scherrer des échantillons contenant moins de 50 mol p. 100 d'oxyde A_2O_3 présente donc seulement les interférences d'une phase cubique à faces centrées de type fluorine. La figure 6 *a* montre le diagramme d'une solution de ce type contenant 40 mol p. 100 Yb_2O_3.

Le paramètre cristallin de ces solutions solides augmente régulièrement avec la teneur en oxyde de terre rare et d'autant plus rapidement que le rayon ionique $r_{A^{3+}}$ est plus élevé (fig. 7).

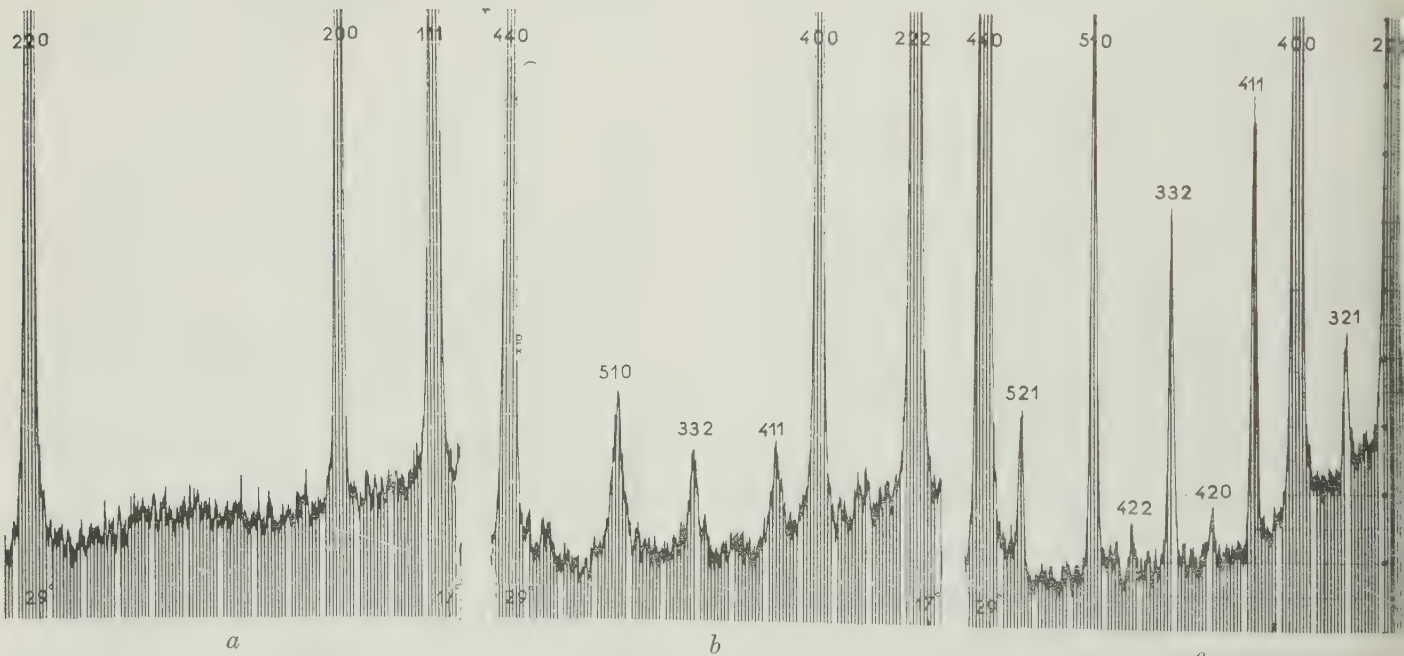


FIG. 6. — *Diagrammes de Debye-Scherrer des solutions solides* ZrO_2 — Yb_2O_3 *à haute température.*

a) 40 mol p. 100 Yb_2O_3 : structure fluorine ;
b) 52 mol p. 100 Yb_2O_3 : apparition des raies supplémentaires ;
c) 70 mol p. 100 Yb_2O_3 : structure type Tl_2O_3.

([16]) M. PEREZ Y JORBA, F. QUEYROUX et R. COLLONGUES, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1961, **253**, 670.

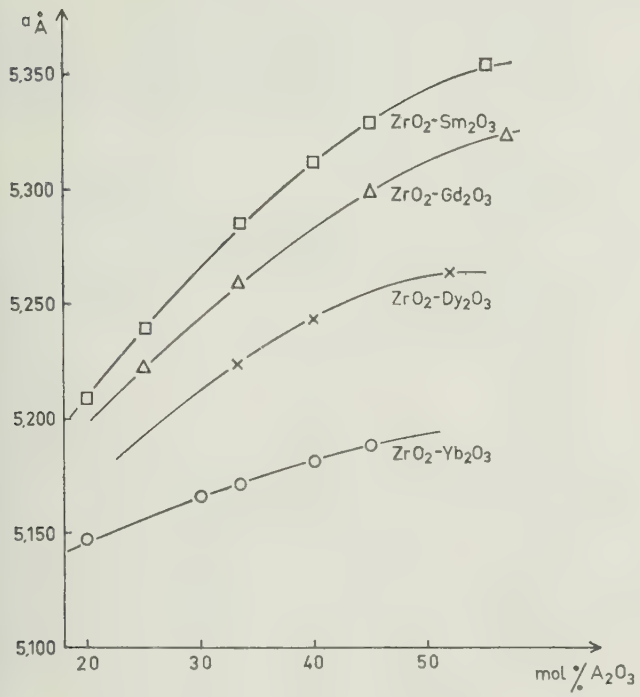


FIG. 7. — *Variation du paramètre* a *des solutions solides de type fluorine* ZrO_2 — A_2O_3.

On peut remarquer que les courbes de variation obtenues convergent très sensiblement en un même point pour la zircone pure. On obtient ainsi, par extrapolation, la valeur théorique du paramètre cristallin de la zircone cubique $a = 5{,}11$ Å.

c) **Transition continue structure fluorine-structure** Tl_2O_3. — Dans les systèmes ZrO_2 — A_2O_2 (A = Gd, Dy, Yb) et pour des teneurs supérieures à 50 mol p. 100 en oxyde de terre rare, nous avons observé sur les diagrammes de Debye-Scherrer l'apparition d'un certain nombre de raies diffuses de faible intensité.

Le diagramme représenté sur la figure 6 *b* est celui d'une solution solide contenant 52 mol p. 100 Yb_2O_3 après chauffage au four à images. Entre les raies 200 et 220 de la structure fluorine apparaissent trois raies supplémentaires correspondant à la maille d'un réseau cubique centré d'arête double de l'arête de la maille type fluorine.

A mesure que la teneur en oxyde de terre rare augmente les raies supplémentaires s'affinent et leur intensité augmente. Pour une solution solide contenant 70 mol p. 100 Yb_2O_3 on obtient le diagramme de Debye-Scherrer type de la structure cubique Tl_2O_3 (fig. 6 *c*).

Nous avons observé le même phénomène dans les systèmes ZrO_2 — Dy_2O_3 et ZrO_2 — Gd_2O_3. L'apparition des raies supplémentaires se produit pour des teneurs en oxyde A_2O_3 d'autant plus élevées que le numéro atomique de l'élément trivalent est plus faible : 52 mol p. 100 Yb_2O_3, 57 mol p. 100 Dy_2O_3, 60 mol p. 100 Gd_2O_3.

Cette teneur limite en oxyde de terre rare est plus faible à plus basse température. Ainsi dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3 les raies apparaissent à 1 600° C dès que la teneur en oxyde Dy_2O_3 atteint 53,5 mol p. 100 Dy_2O_3 (au lieu de 57 mol p. 100 au-dessus de 2 000° C).

Nous avons donc mis en évidence une modification continue de la structure qui passe du type fluorine (C_1) au type Tl_2O_3 (C_2).

Il convient de remarquer que la structure type Tl_2O_3 dérive simplement de la structure type fluorine. On sait que la solution solide cubique type fluorine ZrO_2 — A_2O_3 se forme par un mécanisme de substitution des cations A^{3+} et Zr^{4+} avec création de lacunes dans le réseau des anions. Pour une certaine teneur en oxyde A_2O_3 les lacunes adoptent une répartition ordonnée ; l'établissement de l'ordre entraîne un déplacement des cations de leurs positions idéales dans la structure fluorine ; il en résulte l'apparition d'un certain nombre de raies supplémentaires correspondant à une nouvelle structure.

Nous conviendrons de repérer une composition correspondant au début de la transition $C_1 \rightarrow C_2$ par l'apparition de raies supplémentaires sur le diagramme de Debye-Scherrer. La courbe en trait pointillé représentée sur la figure 8 indique ces compositions limites à différentes températures pour les systèmes ZrO_2 — Gd_7O_3 et ZrO_2 — Dy_2O_3.

B. — Décomposition des solutions solides cubiques à basse température

a) **Apparition d'un domaine biphasé.** — Nos échantillons chauffés au four à images ont subi différents traitements thermiques à plus basse température entre 1 400° C et 1 800° C.

1° **Système** ZrO_2 — Yb_2O_3. — La solution solide de haute température ne se décompose pas. Nous verrons, au cours du chapitre suivant qu'elle subit diverses modifications de structure.

2° **Systèmes** ZrO_2 — Gd_2O_3 **et** ZrO_2 — Dy_2O_3. — Dans ce domaine de températures, on observe pour les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3 et ZrO_2 — Dy_2O_3 une lacune de miscibilité dans le domaine de la solution solide. Celle-ci se décompose en donnant naissance à 2 solutions solides de même structure, l'une plus riche en zircone, l'autre plus riche en oxyde de terre rare. L'étendue de la lacune de miscibilité est plus importante dans le système ZrO_2 — Gd_2O_3 que dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3.

Dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3, elle s'étend à 1 450° C de 55 à 65 mol p. 100 Dy_2O_3 et cesse au-dessus de

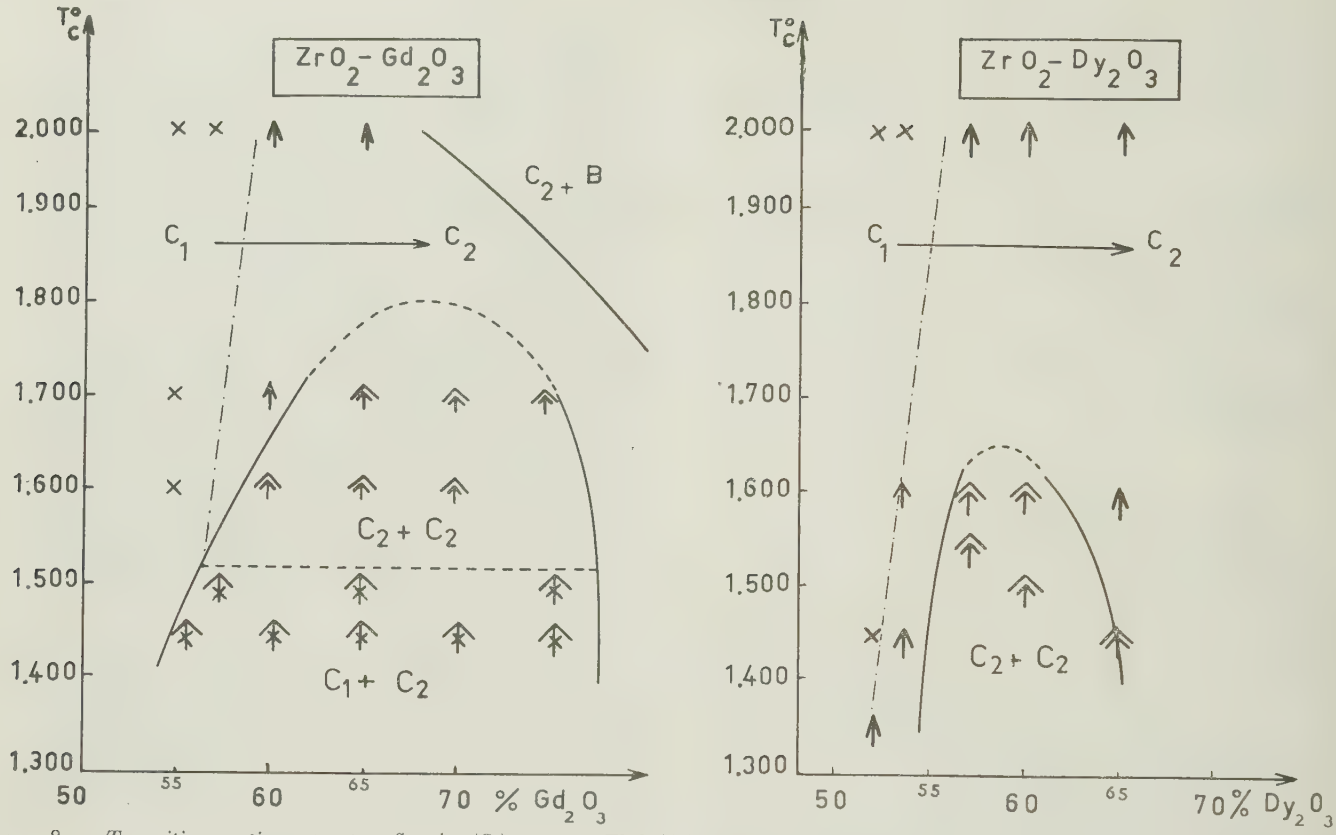


FIG. 8. — *Transition continue structure fluorine* (C_1)*-structure* Tl_2O_3(C_2) *dans les diagrammes d'équilibre* ZrO_2 — Gd_2O_3 *et* ZrO_2 — Dy_2O_3.

× : phase C_1 ⁂ : phase C_1 + phase C_2

↑ : phase C_2 ⇞ : 2 phases C_2

–·–·–·– : limite d'apparition des raies supplémentaires de la structure Tl_2O_3.

1 600° C. Dans le système ZrO_2 — Gd_2O_3 elle s'étend à 1 500° C de 55 à 77 mol p. 100 Gd_2O_3 et cesse au-dessus de 1 800° C.

La nature des phases en équilibre dans le domaine biphasé ainsi formé dépend des positions relatives des limites de la lacune de miscibilité et de la ligne représentant le début de la transition $C_1 \rightarrow C_2$.

Dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3 le domaine biphasé est situé d'un seul côté de cette ligne. Il est donc occupé par 2 phases de type $C_2(Tl_2O_3)$ de compositions différentes (domaines $C_2 + C_2$ de la fig. 8).

Dans le système ZrO_2 — Gd_2O_3, la ligne de transition coupe le domaine biphasé pour une température voisine de 1 500° C. Le domaine biphasé est donc occupé :

— au-dessus de 1 500° C par 2 phases de type $C_2(Tl_2O_3)$ de compositions différentes ;

— au-dessous de 1 500° C par une phase de type $C_1(CaF_2)$ et une phase de type $C_2(Tl_2O_3)$.

L'observation de cette décomposition de la solution solide est délicate par suite de l'analogie structurale des 2 phases résultant de la réaction. Le phénomène est cependant nettement mis en évidence par l'analyse de la raie 440 du diagramme de Debye-Scherrer de la solution solide contenant 65 mol p. 100 Gd_2O_3.

Figure 9 *a* : enregistrement de la raie 440 du diagramme de la solution solide cubique type C_2 après chauffage au four à images (a = 10,690 Å).

Figure 9 *b* : dédoublement de la même raie du diagramme de

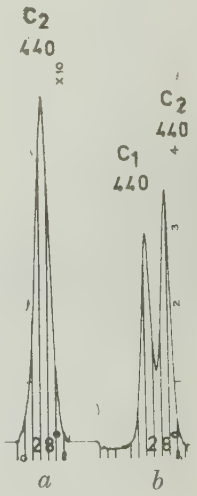


FIG. 9. — *Diagrammes de Debye-Scherrer d'une solution solide contenant 65 mol p. 100* Gd_2O_3.

a) Après chauffage au four à images : une phase structure C_2.

b) Après chauffage à 1 450° C, une phase structure C_1 + une phase structure C_2.

la solution solide après chauffage à 1 450° C. Ce dédoublement correspond à l'apparition de 2 phases cubiques, l'une C_1 de type fluorine ($a_{C_1} = 5{,}325$ Å), l'autre C_2 de type Tl_2O_3 ($a_{C_2} = 10{,}730$ Å).

3° **Systèmes ZrO_2 — Sm_2O_3.** — Il apparaît également dans ce système un domaine biphasé s'étendant à 1 800° C de 55 à 63 mol p. 100 Sm_2O_3 environ. Ce domaine cesse au-dessus de 2 000° C environ. Mais dans ce cas la structure $C_2(Tl_2O_3)$ n'est pas stable à plus basse température et la structure monoclinique apparaît dès 1 700° C. Le domaine biphasé $C_1 + C_2$ a donc une faible étendue.

L'influence du facteur dimensionnel sur la stabilité de la solution solide cubique de haute température apparaît donc très nettement. Au cours du refroidissement la solution solide commence à se décomposer à une température d'autant plus élevée que le rayon ionique de l'élément terre rare est plus élevé.

La lacune de miscibilité est également d'autant plus importante que le rayon ionique de l'élément terre rare est plus élevé.

Système	θ début de décomposition	Étendue de la lacune de miscibilité à 1 500° C (mol p. 100 A_2O_3)
$ZrO_2 - Sm_2O_3$	≠ 2 000° C	—
$ZrO_2 - Gd_2O_3$	1 800° C	22
$ZrO_2 - Dy_2O_3$	1 600° C	10
$ZrO_2 - Yb_2O_3$	Solution solide cubique stable à toute température	

b) **Première ébauche du diagramme d'équilibre.** — L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de tracer une première ébauche des diagrammes d'équilibre des systèmes $ZrO_2 - A_2O_3$ pour les oxydes de terres rares envisagés (fig. 10) ([17]).

Le diagramme le plus simple est celui du système $ZrO_2 - Yb_2O_3$. La seule phase présente est la solution solide cubique dont la structure évolue du type fluorine au type Tl_2O_3. A mesure que le rayon ionique de l'élément terre rare augmente :

1° L'étendue de la solution solide de haute température diminue.

2° L'étendue des domaines biphasés augmente.

3° L'étendue du domaine de la phase monoclinique augmente.

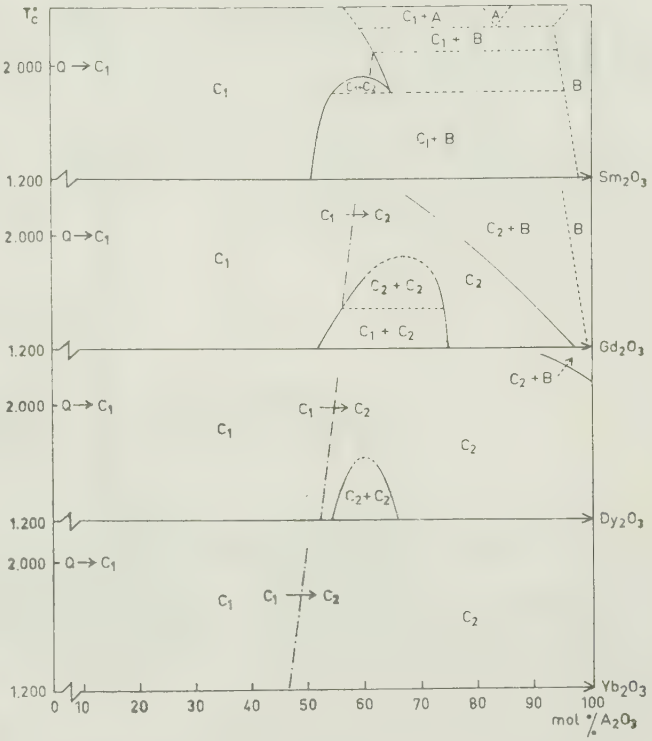


FIG. 10. — *Ébauche des diagrammes d'équilibre* $ZrO_2 - Yb_2O_3$, $ZrO_2 - Dy_2O_3$, $ZrO_2 - Gd_2O_3$, $ZrO_2 - Sm_2O_3$, *résultant de l'étude de la solution solide cubique : transition continue* $C_1 \rightarrow C_2$ *à haute température, lacune de miscibilité à basse température.*

Au voisinage de l'oxyde A_2O_3, on remarque que la dissolution de zircone tend à diminuer le domaine de la solution solide monoclinique par élévation de la température de transformation cubique $\rightleftarrows$ monoclinique.

Au cours du refroidissement la solution solide de haute température subit pour des valeurs remarquables de la composition des transformations conduisant à des phases nouvelles. L'étude de ces phases fera l'objet du chapitre suivant.

La solution solide cubique de haute température subit à basse température pour des valeurs remarquables de la composition différentes transformations donnant naissance à des structures nouvelles ([17]).

Dans les systèmes $ZrO_2 - A_2O_3$ étudiés (A = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) nous avons mis en évidence la formation de 4 structures :

a) une structure cubique que nous désignerons par P (nous montrerons ultérieurement qu'elle est de type pyrochlore) ;

([17]) R. COLLONGUES, J. LEFÈVRE, M. PEREZ Y JORBA et F. QUEYROUX, Communication présentée au XVIII[e] Congrès de Chimie Pure et Appliquée, Montréal, 1961. Publiée au *Bull. Soc. Chim.*, 1962, 149.

b) trois structures rhomboédrique ou hexagonales que nous désignerons par H_1, H_2, H_3 dans l'ordre des teneurs croissantes en oxyde A_2O_3.

Toutes ces structures dérivent de la structure fluorine. Leur formation se manifeste par l'apparition sur le diagramme de Debye-Scherrer d'un certain nombre de raies supplémentaires. Les raies principales correspondant à la structure de type fluorine ou Tl_2O_3 de la solution solide de haute température sont conservées.

Nous décrirons successivement ces quatre phases. Pour chacune d'entre elles nous envisagerons : les conditions de formation, la structure, le domaine d'homogénéité.

CHAPITRE III

FORMATION DE STRUCTURES NOUVELLES DANS LE DOMAINE DE LA SOLUTION SOLIDE CUBIQUE

A. — Phase cubique de type pyrochlore P

1° Conditions de formation. — La phase cubique P se forme aux dépens de la solution solide cubique de haute température dans les systèmes ZrO_2 — Sm_2O_3 et ZrO_2 — Gd_2O_3. Nos expériences montrent qu'une phase de même type apparaît également dans les systèmes ZrO_2 — La_2O_3 et ZrO_2 — Nd_2O_3 ([18]) ([19]).

Il en résulte que la phase P se forme dans les systèmes ZrO_2 — A_2O_3 où A est un élément terre rare de rayon ionique suffisamment élevé. Les expériences qui seront décrites au chapitre IV permettent de fixer une valeur limite minimale du rayon $r_{A^{3+}}$ compatible avec la formation de la phase P : 0,96 Å.

La phase P apparaît dans les systèmes considérés pour des compositions de la solution solide voisines de la composition 2 ZrO_2 — A_2O_3 (33,3 mol p. 100 A_2O_3). Elle dérive des composés $A_2Zr_2O_7$ dont la structure est de type pyrochlore.

Sa stabilité est d'autant plus grande que le rayon ionique de l'élément terre rare est plus élevé : dans les systèmes ZrO_2 — La_2O_3 et ZrO_2 — Nd_2O_3 elle est stable à toute température. Dans le système ZrO_2 — Sm_2O_3 elle n'apparaît qu'au-dessous de 2 400° C ; dans le système ZrO_2 — Gd_2O_3 elle n'apparaît qu'au-dessous de 1 500° C. Nous verrons au chapitre IV au cours de l'étude détaillée de ces phases une interprétation de ces phénomènes.

2° Description du diagramme de Debye-Scherrer ; structure. — Les diagrammes de Debye-Scherrer des phases cubiques P mises en évidence dans les quatre systèmes étudiés sont extrêmement voisins. Ils présentent :

a) les interférences de la structure fluorine ;

b) un certain nombre de raies supplémentaires de faible intensité.

La maille est cubique à faces centrées ; le paramètre cristallin augmente en fonction du rayon ionique de l'élément terre rare. Il est de l'ordre de 10,7 Å. Dans chaque système il correspond au double du paramètre de la solution cubique de type fluorine qui a donné naissance à la phase P.

L'interprétation des interférences du diagramme est indiquée sur la figure 11 dans le cas du système ZrO_2 — Gd_2O_3.

3° Domaine d'homogénéité. — Le domaine d'homogénéité des phases P est très sensiblement centré sur la composition 2 ZrO_2 — A_2O_3 (33,3 mol p. 100 A_2O_3).

Limites du domaine de la phase pyrochlore mol p. 100 A_2O_3		
Systèmes	θ = 2 000° C	θ = 1 450° C
ZrO_2 — La_2O_3	25-40	33-39
ZrO_2 — Nd_2O_3	18,5-48	18,5-40
ZrO_2 — Sm_2O_3	Au voisinage de 33 mol p. 100	23-43
ZrO_2 — Gd_2O_3	Pas de composé P	31-37

([18]) J. STÖCKER, M. MOSER et R. COLLONGUES, Communication présentée au Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures. Paris, 1957.

([19]) M. PEREZ Y JORBA, R. COLLONGUES et J. LEFÈVRE, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1959, **249**, 1237.

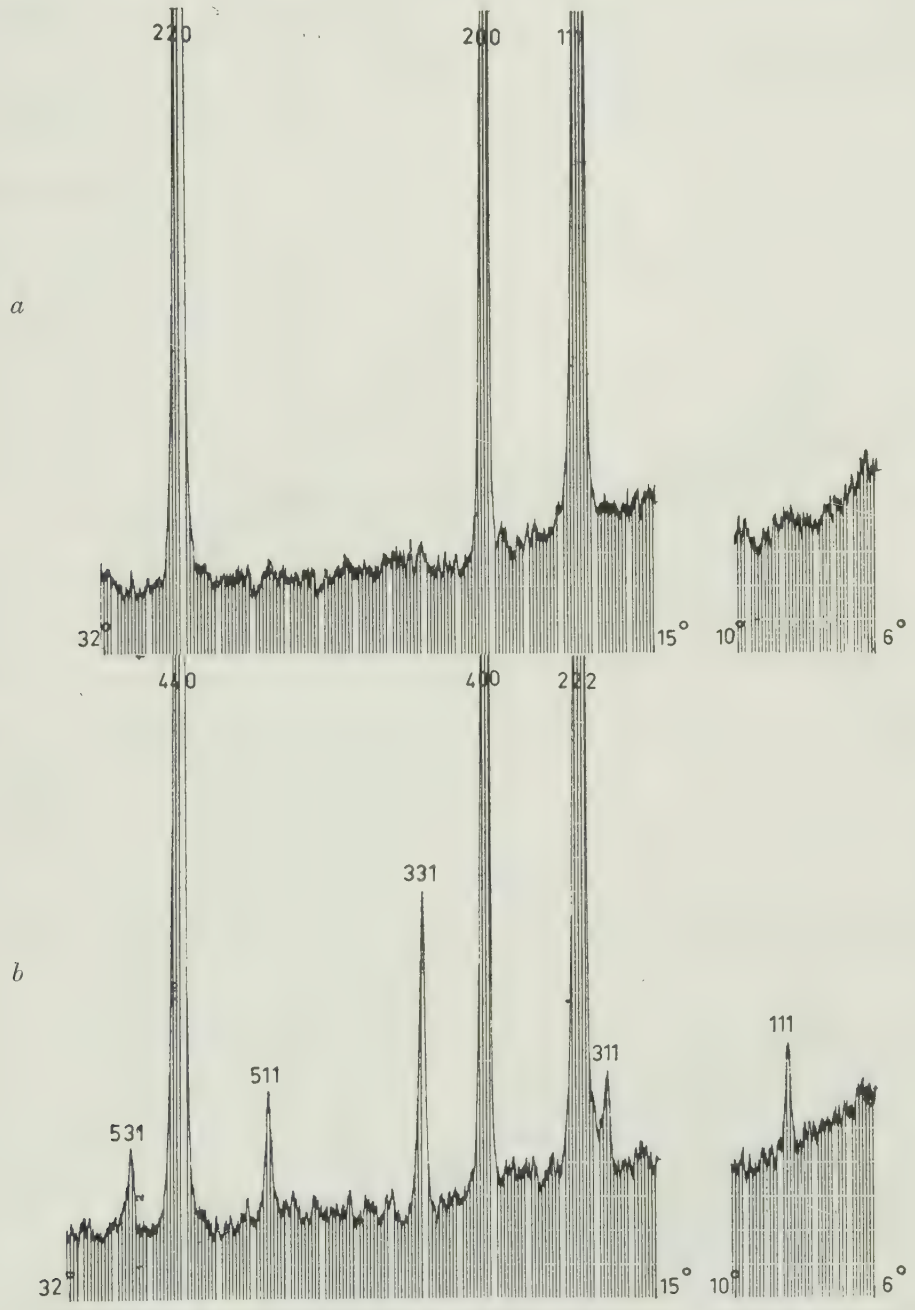


FIG. 11. — *Diagrammes de Debye-Scherrer de la solution solide* ZrO_2 — Gd_2O_3 *à 33 mol p. 100* Gd_2O_3 (*composition* $Gd_2Zr_2O_7$).

a) Après trempe depuis 1 800° C : structure cubique type fluorine.

b) Après chauffage à 1 450° C : structure type pyrochlore.

De part et d'autre de cette composition, l'intensité des raies supplémentaires diminue.

Nous avons déterminé par la mesure des paramètres cristallins l'étendue des domaines d'homogénéité des phases P dans les quatre systèmes ZrO_2 — La_2O_3, ZrO_2 — Nd_2O_3, ZrO_2 — Sm_2O_3, ZrO_2 — Gd_2O_3 à différentes températures. Nos résultats sont résumés dans le tableau ci-contre (p. 12).

A l'intérieur du domaine d'homogénéité de chacune des phases le paramètre cristallin augmente en fonction

de la teneur en oxyde de terre rare. La variation du paramètre est sensiblement linéaire, cependant elle semble présenter une anomalie caractérisée par un changement de pente au voisinage de la composition $A_2Zr_2O_7$ (fig. 12).

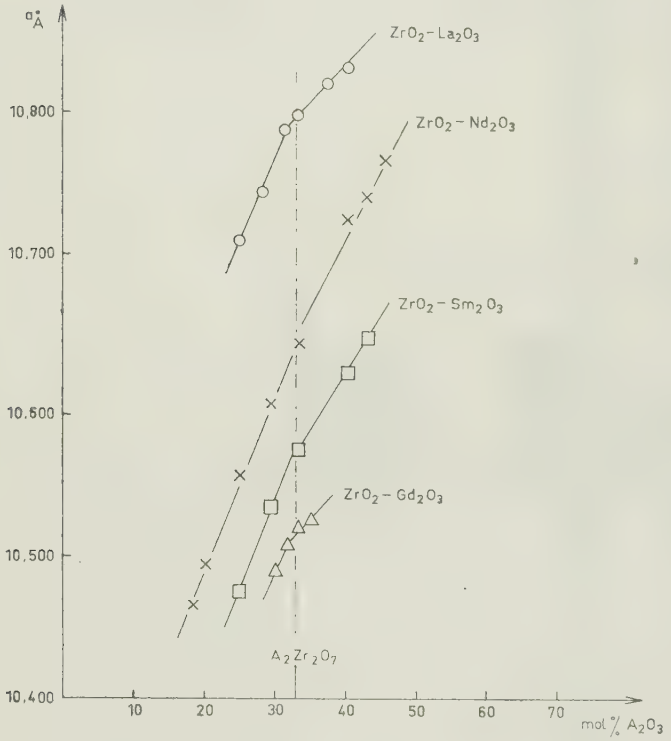


FIG. 12. — *Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins des phases de type pyrochlore des systèmes* ZrO_2 — A_2O_3 *(Étendues maximales de leurs domaines d'homogénéité).*

On remarquera qu'à partir de la composition stœchiométrique $A_2Zr_2O_7$, la variation de composition s'effectue par deux processus différents :

a) du côté riche en zircone par remplacement d'ions A^{3+} par des ions Zr^{4+} dans les sites à coordinence 8 normalement occupés par des ions A^{3+} dans la structure pyrochlore et par occupation d'une lacune anionique par un ion O^{2-};

b) du côté riche en oxyde de terre rare par remplacement d'ions Zr^{4+} par des ions A^{3+} dans les sites octaédriques normalement occupés par des ions Zr^{4+} dans la structure pyrochlore et par création d'une nouvelle lacune anionique.

Cette intervention de processus différents peut permettre d'expliquer l'existence, de part et d'autre de la composition stœchiométrique, de deux lois de variation du paramètre cristallin.

L'étude complète des phases pyrochlore fera l'objet du chapitre IV.

1° Nous montrerons que la phase pyrochlore se déduit de la phase fluorine par une transformation ordre-désordre.

2° Nous fournirons une interprétation de l'étendue des domaines d'homogénéité de ces phases.

B. — Phase rhomboédrique H_1

1° **Conditions de formation.** — Cette phase apparaît dans le système ZrO_2 — Yb_2O_3. Dans un travail récent, J. Lefèvre a mis en évidence une phase de même type dans le système ZrO_2 — Sc_2O_2 [14].

La formation de cette phase H_1 est donc caractéristique des systèmes ZrO_2 — A_2O_3 où A est un élément des terres rares de faible rayon ionique. Elle se produit pour une composition de la solution solide comprise entre 33 et 40 mol p. 100 Yb_2O_3 par chauffage de la solution solide de type fluorine à une température inférieure à 1 600° C.

2° **Description du diagramme. Structure.** — Le diagramme de Debye-Scherrer de la phase H_1 présente :

1° les interférences de la structure fluorine ;
2° un certain nombre de raies supplémentaires.

L'ensemble du diagramme peut être interprété d'une manière très satisfaisante en admettant l'existence d'une maille rhomboédrique de paramètres voisins de $a \# 8{,}2$ Å ; $\alpha \# 72°30'$. En coordonnées hexagonales ces paramètres sont voisins de $a \# 9{,}70$ Å, $c \# 18{,}02$ Å.

On remarquera qu'une maille rhomboédrique de dimensions comparables peut être déduite de la maille fluorine par transformation d'un axe A_3 de cette structure en un axe A_6 de la structure hexagonale correspondante.

L'interprétation des interférences du diagramme est indiquée sur le tableau I et la figure 13.

TABLEAU I

Phase H_1 *: 60 mol p. 100* ZrO_2, *40 mol p. 100* Yb_2O_3.

d	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{cal}$	Indices hexagonaux
4,862	338	341	11.0
3,976	506	506	10.4
3,010	882	882	00.6
2,922	893	895	21.2
2,789	1 028	1 025	30.0
2,596	1 187	1 189	21.4
2,555	1 225	1 223	11.6
2,244	1 578	1 578	31.2
2,180	1 683	1 682	10.8
2,068	1 870	1 872	31.4
2,042	1 918	1 920	40.2
1,987	2 026	2 023	20.8
1,880	2 262	2 262	32.2
1,836	2 373	2 365	21.8
1,828	2 393	2 391	41.0
1,767	2 561	2 556	32.4

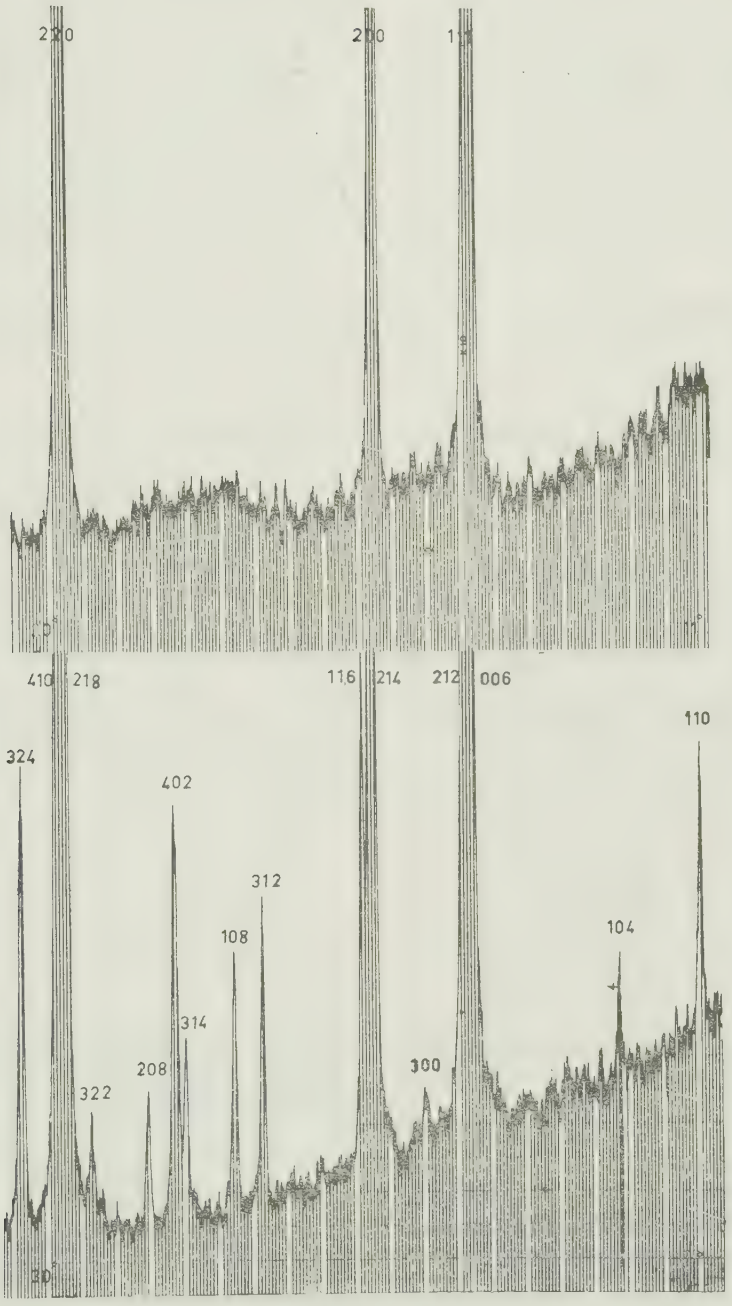


FIG. 13. — *Diagrammes de Debye-Scherrer d'une solution solide* ZrO_2 — Yb_2O_3 *à 40 mol p. 100* Yb_2O_3.
a) Solution solide de haute température type fluorine.
b) Phase H_1 obtenue à 1 450° C.

3° **Domaine d'homogénéité.** — Le domaine d'homogénéité de la phase H_1 s'étend à 1 450° C de 31 à 45 mol p. 100 Yb_2O_3. Pour des teneurs supérieures en oxyde de terre rare apparaît un domaine biphasé H_1 + phase C_2 type Tl_2O_3.

L'étendue de ce domaine diminue lorsque la température augmente et il cesse à 1 620° C. Au-dessus de cette température apparaît la solution solide cubique de type fluorine (fig. 14).

A l'intérieur de ce domaine d'homogénéité les para-

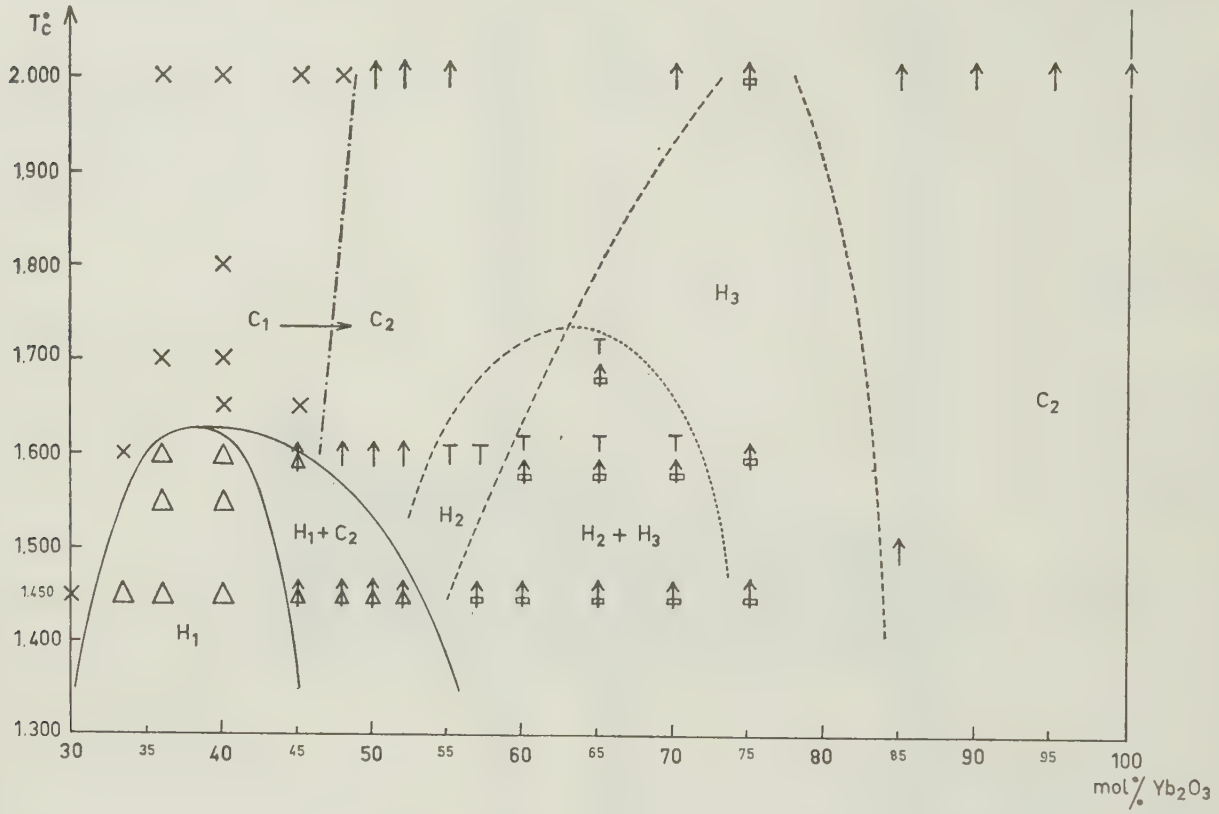


FIG. 14. — *Diagramme d'équilibre du système* ZrO_2 — Yb_2O_3 *entre 30 et 100 mol pour 100* Yb_2O_3.

× : phase C_1 — △ : phase H_1 + phase C_2

↑ : phase C_2 — T : phase H_2

△ : phase H_1 — □ : phase H_3

mètres cristallins augmentent avec la teneur en oxyde de terre rare. Par exemple :

	a Å	α
33 mol p. 100 Yb_2O_3	8,178	72°32'20"
40 mol p. 100 Yb_2O_3	8,259	72°40'20"

Il est possible que la transformation rhomboédrique ⇄ cubique corresponde à une transformation du type ordre-désordre. Les raies supplémentaires seraient des raies de surstructure dues à la répartition ordonnée à basse température des ions Zr^{4+}, Yb^{3+}, O^{2-} et des lacunes. On observe une augmentation d'intensité des raies supplémentaires à l'intérieur du domaine de la phase H_1. Pour une teneur de 33 mol p. 100 Yb_2O_3 ces raies sont faibles. Il semble qu'un maximum d'intensité soit atteint pour une teneur de 40 mol p. 100 Yb_2O_3 ; il n'est toutefois pas possible de déterminer d'une manière certaine une composition privilégiée correspondant à un composé.

C. — Phases hexagonales H_2 et H_3

1° **Conditions de formation.** — Ces phases apparaissent dans les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3, ZrO_2 — Dy_2O_3 et ZrO_2 — Yb_2O_3. Au contraire, elles ne semblent pas se former dans le système ZrO_2 — Sc_2O_3.

Ces phases existeraient donc dans les systèmes ZrO_2 — A_2O_3 où l'élément A des terres rares possède un rayon ionique de valeur moyenne.

La phase H_2 apparaît au voisinage de la composition 45 mol p. 100 ZrO_2, 55 mol p. 100 A_2O_3. Il semble qu'elle soit d'autant plus stable que le rayon ionique $r_{A^{3+}}$ est plus faible. Dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3 elle se forme très facilement au cours du refroidissement de la solution solide de haute température. Dans le sys-

tème ZrO_2 — Gd_2O_3 elle disparaît au contraire au-dessus de 1 800° C.

La phase H_3 apparaît au voisinage de la composition 25 mol p. 100 ZrO_2, 75 mol p. 100 A_2O_3. Elle semble, elle aussi, d'autant plus stable que le rayon ionique $r_{A^{3+}}$ est plus faible : ainsi dans les systèmes ZrO_2 — Dy_2O_3 et ZrO_2 — Yb_2O_3 elle est stable jusqu'au voisinage de la température de fusion. Dans le système ZrO_2 — Gd_2O_3 elle cesse au-dessus de 1 600° C.

2° Description des diagrammes. Structures. — Le diagramme de Debye-Scherrer des phases H_2 présente :

1° les interférences de la phase cubique de type fluorine ;

2° un certain nombre de raies supplémentaires correspondant d'une part au passage de la structure C_1 à la structure C_2, d'autre part à la formation d'une phase de structure hexagonale. En effet, cette nouvelle structure se forme dans le domaine de la phase C_2. Nous avons également admis la transformation d'un axe A_3 de la structure fluorine en un axe A_6 de la maille hexagonale ainsi déterminée.

La figure 15 et le tableau II indiquent les interférences d'une phase H_2 contenant 43 mol p. 100 ZrO_2, 57 mol p. 100 Gd_2O_3.

TABLEAU II

Phase H_2 *: 43 mol p. 100* ZrO_2, *57 mol p. 100* Gd_2O_3.

d	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{cal}$	Indices hexagonaux
4,773	351	345	11.1
4,410	411	416	11.2
3,351	711	701	11.4
3,078	844	844	21.2 / 00.6
2,950	919	915	11.5
2,669	1 122	1 129	21.4
2,584	1 198	1 176 / 1 177	30.3 / 11.6
2,538	1 241	1 253	20.6
2,509	1 271	1 272	10.7
2,321	1 483	1 487	31.2
2,270	1 552	1 560	30.5
2,177	1 690	1 712	40.0
2,106	1 803	1 807	40.2
2,014	1 972	1 984	31.5
1,898	2 219	2 241	11.9
1,882	2 252	2 252	41.0 / 21.8
1,854	2 333	2 322	41.2
1,821	2 413	2 412	32.4
1,745	2 625	2 627	41.4
1,639	2 977	2 980	10.11
1,666	3 098	3 105 / 3 094	42.2 / 41.6

Thèse M. PEREZ Y JORBA, 1962.

Le diagramme de Debye-Scherrer des phases H_3 est de même type que celui de la phase H_2 : c'est-à-dire qu'il présente les interférences de la phase type Tl_2O_3 plus un certain nombre de raies supplémentaires plus intenses que dans la phase H_2.

La structure est également hexagonale. La figure 16 et le tableau III indiquent les interférences d'une phase H_3 contenant 20 mol p. 100 ZrO_2, 80 mol p. 100 Gd_2O_3.

TABLEAU III

Phase H_3 *: 20 mol p. 100* ZrO_2, *80 mol p. 100* Gd_2O_3.

d	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{cal}$	Indices hexagonaux
5,140	304	309	10.3
4,410	411	408	11.2
3,982	504	514	20.2
3,803	553	564	00.5
3,151	806	815	00.6
3,109	828	833	21.2
2,950	919	919	10.6
2,879	965	974	30.1
2,838	992	995	20.5
2,692	1 103	1 103	21.4
2,666	1 125	1 130	11.6
2,536	1 244	1 251	20.6
2,291	1 523	1 519	30.5
2,199	1 654	1 638	22.4
2,165	1 707	1 696	40.0
2,111	1 794	1 788	40.2
1,963	2 075	2 065	22.6
1,930	2 146	2 144	11.9
1,913	2 188	2 188	21.8
1,902	2 211	2 223	41.0
1,853	2 328	2 320	41.2
1,840	2 362	2 358	10.10
1,833	2 380	2 375 / 2 379	32.4 / 22.7
1,778	2 530	2 510	40.6
1,742	2 634	2 649	50.0
1,699	2 773	2 784	30.9
1,660	2 903	2 893	33.1
1,644	2 956	2 952	33.2
1,633	2 998	2 993	21.10
1,621	3 042	3 045	41.6

3° Domaines d'homogénéité. — Les phases de type H_2 ont un domaine d'homogénéité extrêmement réduit ; nous n'avons pu les préparer que pour une seule composition dans les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3 et ZrO_2 — Dy_2O_3 soit : 57 mol p. 100 Gd_2O_3 et 55 mol p. 100 Dy_2O_3. Par chauffage au four à images ces phases cessent d'être stables et on obtient la forme cubique C_1. A 1 450° C elles se décomposent en deux phases $C_2 + C_2$ la lacune de miscibilité que nous avons étudiée intervenant pour ces compositions (fig. 17 et 18).

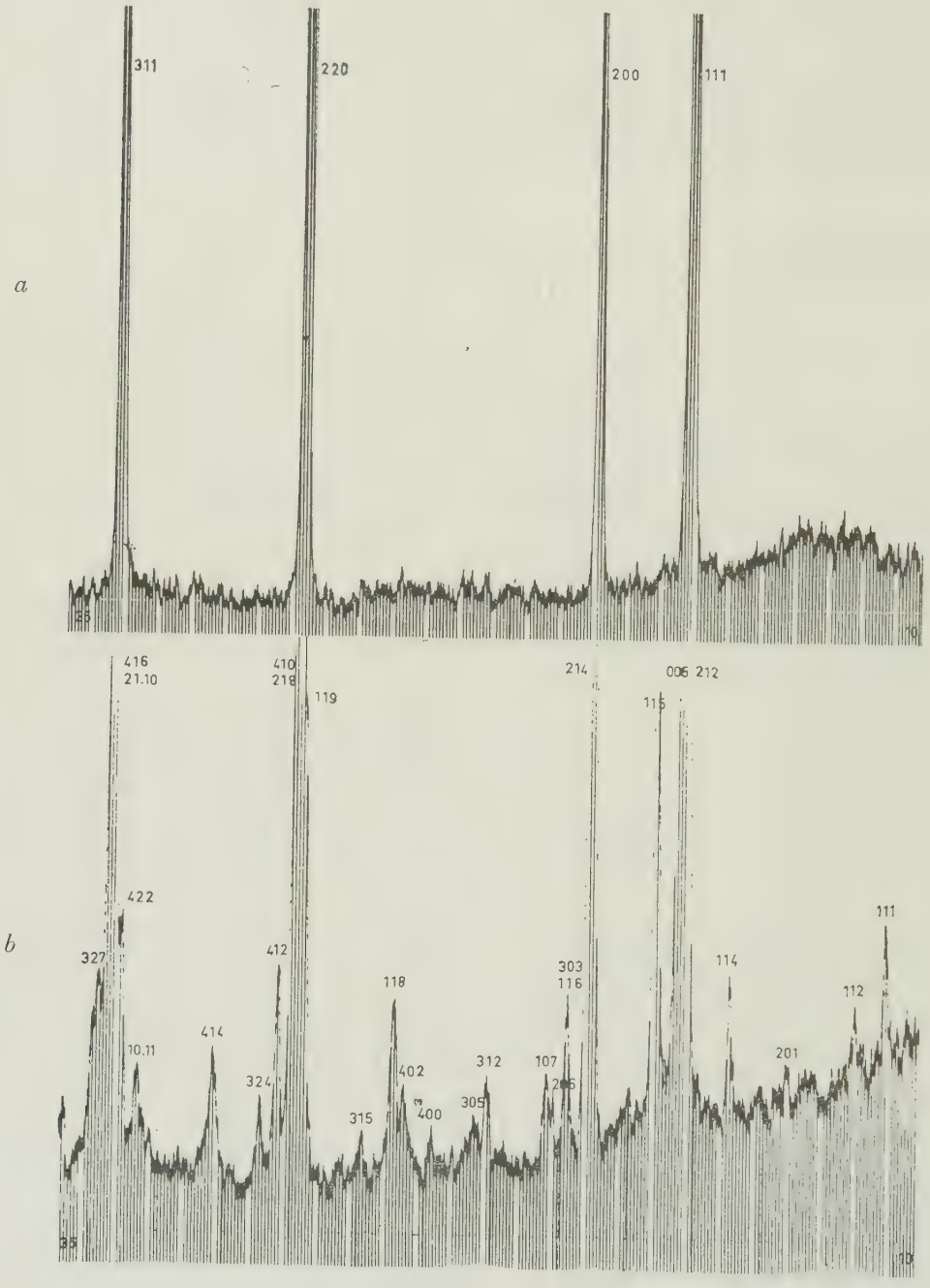


FIG. 15. — *Diagrammes de Debye-Scherrer d'une solution solide* ZrO_2 — Gd_2O_3 *à 57 mol p. 100* Gd_2O_3.

a) Solution solide de haute température type fluorine.

b) Phase H_2 obtenue à 1 600° C.

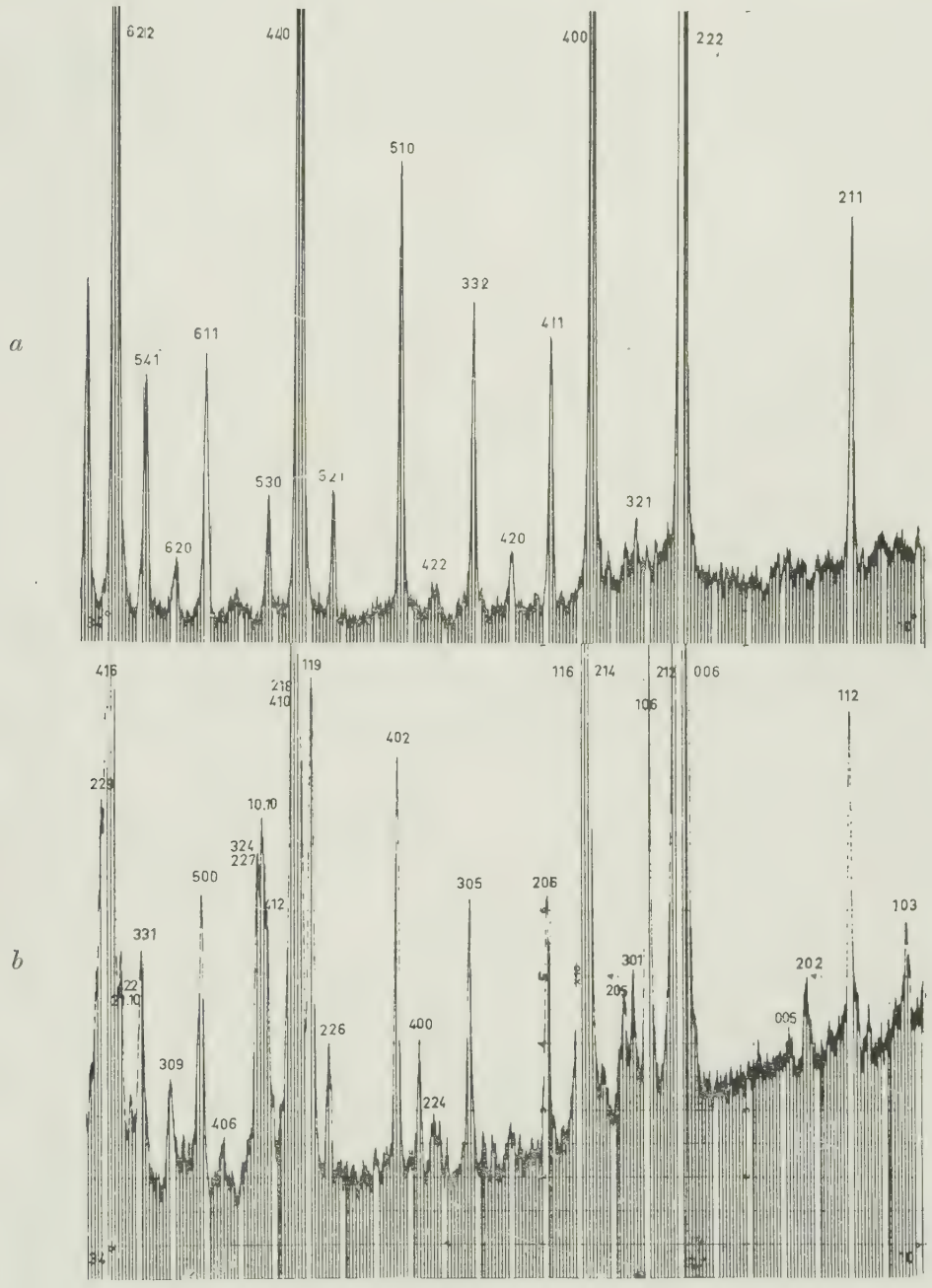


FIG. 16. — *Diagrammes de Debye-Scherrer d'une solution solide* ZrO_2 — Gd_2O_3 *à 80 mol p. 100* Gd

a) Solution solide type Tl_2O_3 obtenue à 1 700° C.

b) Phase H_3 obtenue à 1 450° C.

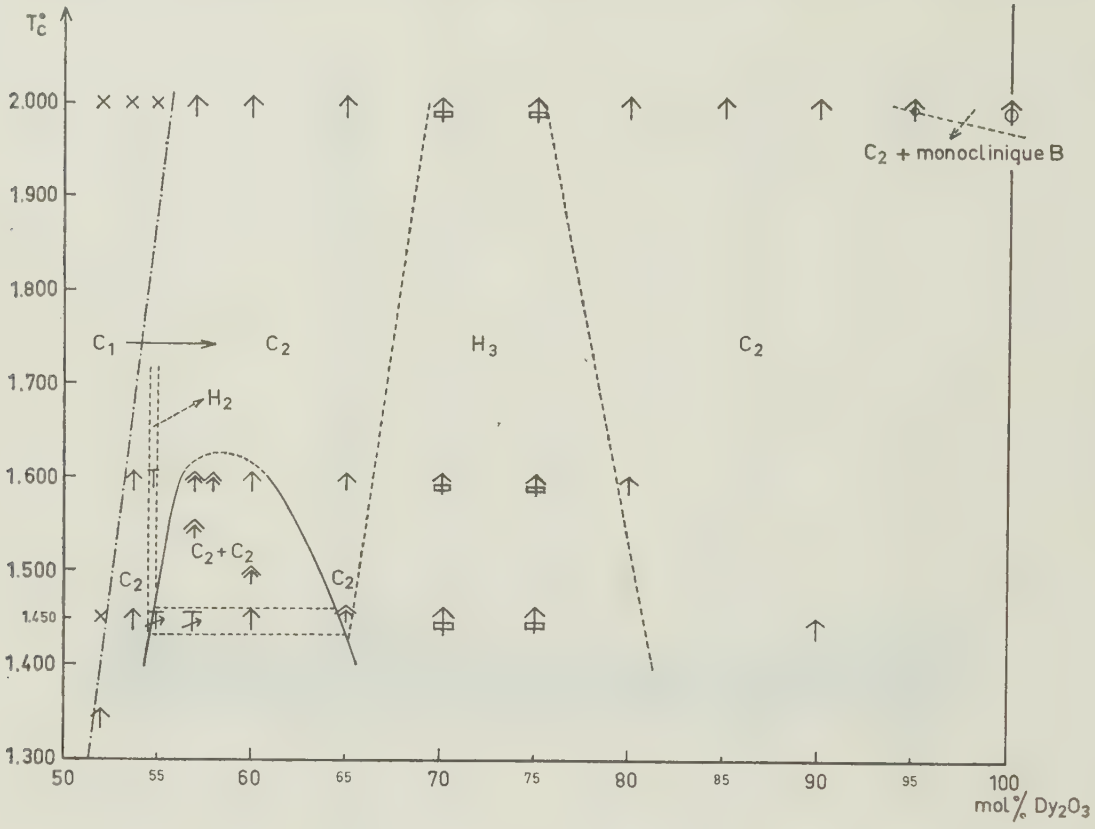

T°c
2.000
1.900
1.800
1.700
1.600
1.500
1.450
1.400
1.300
C2 + monoclinique B
C1
C2
H3
C2
H2
C2 + C2
C2
C2
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
mol % Dy2O3

FIG. 17.

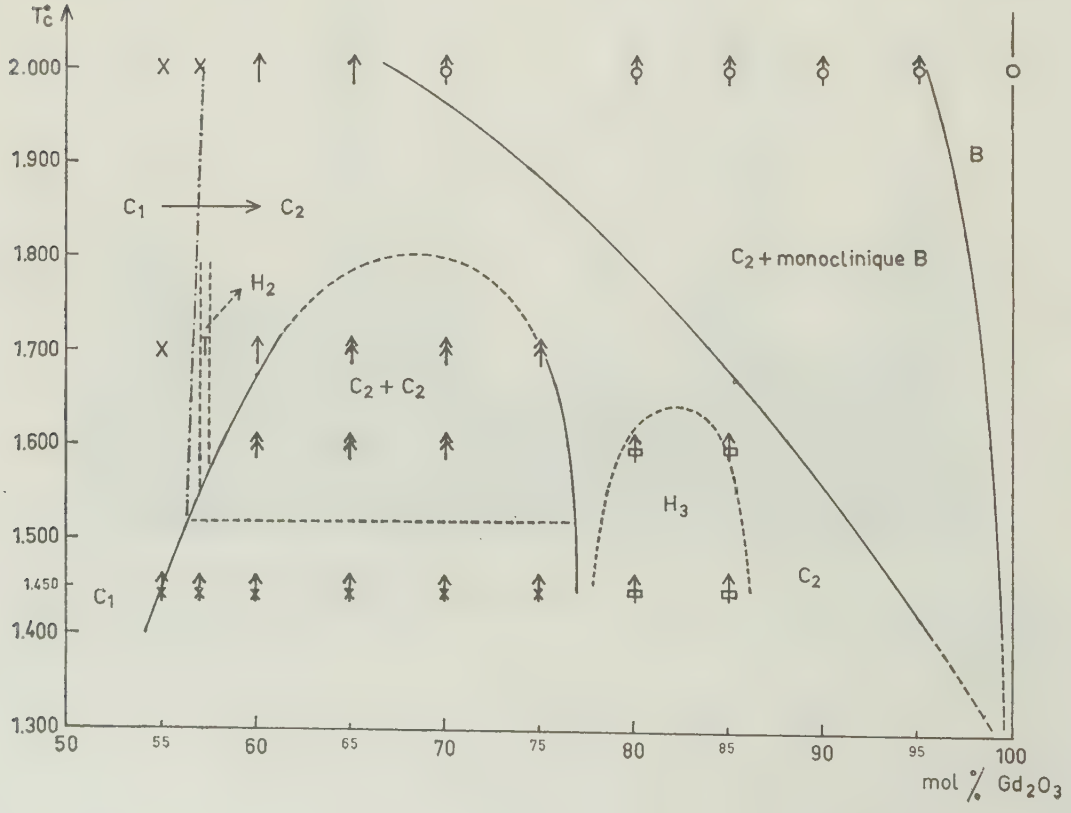

T°c
2.000
1.900
1.800
1.700
1.600
1.500
1.450
1.400
1.300
B
C1
C2
C2 + monoclinique B
H2
C2 + C2
H3
C1
C2
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
mol % Gd2O3

FIG. 18.

Dans le système ZrO_2 — Yb_2O_3 nous avons observé cette phase à 1 600° pour deux compositions 55 et 57 mol p. 100 Yb_2O_3, mais les raies supplémentaires étant dans ce cas très faibles la détermination de la structure est imprécise.

Les domaines d'homogénéité de la phase de type H_3 sont beaucoup plus étendus. A 1 450° C les limites sont approximativement les suivantes :

	Mol p. 100 A_2O_3
Système ZrO_2 — Gd_2O_3	75-85
Système ZrO_2 — Dy_2O_3	65-80
Système ZrO_2 — Yb_2O_3	57-80

L'étendue du domaine d'homogénéité croît à mesure que le rayon ionique de l'élément trivalent diminue. Ainsi dans le système ZrO_2 — Yb_2O_3 le domaine de la phase H_3 rejoint celui de la phase H_2 et il est possible qu'entre 65 et 75 mol p. 100 Yb_2O_3 on soit en présence d'un domaine biphasé $H_2 + H_3$ (fig. 14).

Les paramètres des phases H_2 que nous avons préparées dans les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3 et ZrO_2 — Dy_2O_3 sont les suivants :

	a Å	*c* Å
57 mol p. 100 Gd_2O_3	10,002	18,544
55 mol p. 100 Dy_2O_3	9,881	18,227

Les paramètres des phases H_3 sont du même ordre de grandeur ; ainsi pour :

	a Å	*c* Å
80 mol p. 100 Gd_2O_3	10,032	18,814
70 mol p. 100 Dy_2O_3	9,902	18,573

En résumé, dans les systèmes zircone-oxydes de terres rares étudiés, quatre structures nouvelles apparaissent par transformation de la solution solide cubique de haute température. On peut résumer leurs caractéristiques (étendues maximales de leurs domaines d'homogénéité) par le tableau suivant :

Tableau IV

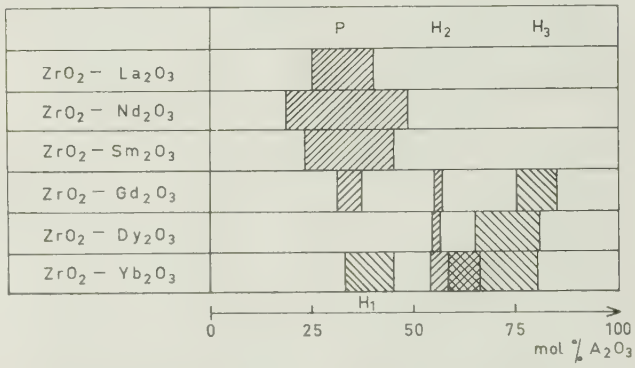


FIG. 17. — *Diagramme d'équilibre du système* ZrO_2 — Dy_2O_3 *entre 50 et 100 mol p. 100* Dy_2O_3.

× : phase C_1 — T : phase H_2

↑ : phase C_2 — ↑ □ : phase H_3

↑↑ : 2 phases C_2 — ↑ ○ : phase C_2 + phase type B

FIG. 18. — *Diagramme d'équilibre du système* ZrO_2 — Gd_2O_3 *entre 50 et 100 mol p. 100* Gd_2O_3

× : phase C_1 — T : phase H_2

↑ : phase C_2 — ↑ □ : phase H_3

↑↑ : 2 phases C_2 — ↑ ○ : phase C_2 + phase type B

↑ ✳ : phase C_1 + phase C_2 — ○ : phase type B

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES PHASES DE TYPE PYROCHLORE. LEUR TRANSFORMATION ORDRE-DÉSORDRE

Les recherches qui viennent d'être décrites nous ont permis de mettre en évidence la création de phases nouvelles par transformation de la solution solide cubique de haute température $ZrO_2 — A_2O_3$.

L'une d'entre elles est particulièrement importante, c'est la phase pyrochlore P. Elle apparaît dans plusieurs systèmes ZrO_2 — oxydes de terres rares et possède dans certains cas une très grande stabilité. D'autre part, une remarquable propriété de cette phase est son caractère non stœchiométrique. Les domaines d'homogénéité ont été déterminés : leur étendue est très variable d'un système à l'autre. Cette variation peut être interprétée sur la base de simples considérations géométriques. Les valeurs calculées des limites des domaines d'homogénéité sont en excellent accord avec les valeurs mesurées [20].

On pouvait se demander quelle était la nature de la transformation conduisant de la phase cubique type fluorine à la phase pyrochlore. Nos expériences montrent que la transformation $P \rightleftarrows C_1$ que nous avons observée présentait les caractères d'une transformation ordre-désordre dont la température de transition variait suivant le rayon ionique de l'élément des terres rares [19] [21].

Nous décrirons d'abord la structure des phases pyrochlore, nous étudierons ensuite leurs deux caractères essentiels : leur caractère non stœchiométrique et leur transformation ordre-désordre. Enfin, nous signalerons quelques propriétés remarquables des solutions solides entre composés de type pyrochlore.

A. — Condition de stabilité et structure des phases de type pyrochlore

Jusqu'à ces dernières années l'existence de phases de type pyrochlore dans les systèmes zircone-oxydes de terres rares était très contestée. Dans les systèmes $ZrO_2 — La_2O_3$ et $ZrO_2 — Nd_2O_3$, P. Duwez avait seulement mis en évidence l'existence d'une solution solide étendue de l'oxyde de terre rare dans la zircone [22]. Au contraire, R. Roth affirmait l'existence dans les mêmes systèmes des composés $La_2Zr_2O_7$ et $Nd_2Zr_2O_7$ dont il a déterminé la structure [23]. D'autre part, Trombe et Foex avaient mis en évidence un minimum de conductibilité électrique pour le mélange :

$$2\,ZrO_2 — La_2O_3 \quad [24].$$

Nos expériences nous ont effectivement montré qu'il existait dans un certain nombre de systèmes :

$$ZrO_2 — A_2O_3$$

des composés de formule générale $A_2Zr_2O_7$.

a) **Condition de stabilité.** — Nous avons préparé par la méthode de coprécipitation les composés $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$. Aucun composé de type pyrochlore n'apparaît dans les systèmes :

$$ZrO_2 — Dy_2O_3 \quad \text{et} \quad ZrO_2 — Yb_2O_3.$$

Les propriétés chimiques et électrochimiques des éléments des terres rares étant extrêmement voisines, nous avons pensé que le facteur fondamental déterminant l'existence de ces composés était le facteur dimensionnel. Si l'on considère en effet, les éléments des terres rares classés par ordre de rayon ionique croissant, on constate que la formation d'un composé n'est possible que si le rayon ionique de l'élément des terres rares est suffisamment élevé.

	Yb^{3+}	Dy^{3+}	Gd^{3+}	Sm^{3+}	Nd^{3+}	La^{3+}
$r_{A^{3+}}$	0,86	0,92	0,97	1	1,04	1,14
	Pas de composé type pyrochlore		Composé type pyrochlore			

Il semble donc que l'existence d'un composé $A_2Zr_2O_7$ n'est possible que si le rayon ionique $r_{A^{3+}}$ est supérieur à 0,92 Å environ. La limite de stabilité a été déterminée par l'étude de la substitution des ions Dy^{3+} aux ions Gd^{3+} dans le composé $Gd_2Zr_2O_7$ (§ D de ce chapitre).

Elle est égale à 0,96 Å ce qui correspond à un rapport $\frac{r_{A^{3+}}}{r_{Zr^{4+}}}$ égal à 1,2.

[20] M. PEREZ Y JORBA, M. FAYARD et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, 155.

[21] R. COLLONGUES, M. PEREZ Y JORBA et J. LEFÈVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 70.

[22] F. H. BROWN et P. DUWEZ, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1955, **38**, 95.

[23] R. S. ROTH, *J. Res. N. B. S.*, 1956, **56**, 1.

[24] F. TROMBE et M. FOEX, *Comptes Rendus*, 1951, **233**, 254.

Nous verrons que le facteur dimensionnel détermine également l'étendue des phases pyrochlore que nous avons préparées.

L'absence de composé type pyrochlore dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3 permettait de penser qu'il en était de même dans le système ZrO_2 — Y_2O_3. En effet, les rayons ioniques $r_{Y^{3+}}$ et $r_{Dy^{3+}}$ sont égaux (0,92 Å). Mais il était difficile de tirer de l'étude radiocristallographique une conclusion suffisamment sûre par suite de la proximité des numéros atomiques du zirconium et de l'yttrium qui diffèrent seulement d'une unité ($Z_{Zr} = 40$; $Z_Y = 39$). Les deux cations étant pratiquement indiscernables, l'étude par les diagrammes de Debye-Scherrer ne permet pas de distinguer le composé $Y_2Zr_2O_7$ d'une solution solide désordonnée de l'oxyde Y_2O_3 dans ZrO_2. L'absence de composé a été confirmée par l'étude du système HfO_2 — Y_2O_3. L'ion Hf^{4+} possède un rayon ionique sensiblement égal à celui du zirconium ($r_{Hf^{4+}} = 0{,}78$ Å ; $r_{Zr^{4+}} = 0{,}79$ Å) mais le numéro atomique est fort différent ($Z_{Hf} = 72$).

Après chauffage à 1 400° C d'un coprécipité des deux oxydes de composition 2 HfO_2 — Y_2O_3 nous avons obtenu une phase cubique à faces centrées de structure fluorine ayant comme paramètre $a = 5{,}186$ Å. Cette phase cubique est stable à toute température et on n'observe pas la formation d'un composé. On peut en conclure qu'il n'existe pas de composé de type pyrochlore dans le système ZrO_2 — Y_2O_3.

b) **Structure pyrochlore.** — Le pyrochlore est le minéral (NaCa) (NbTa)O_6F dans lequel Na et Ca sont les ions A, Nb et Ta les ions B d'une structure de formule générale $A_2B_2O_7$. Cette structure cubique à faces centrées possède le groupe spatial $Fd3m$ — O_h^7. La longueur de l'arête de la maille est voisine de 10,5 Å pour l'ensemble des composés de ce type. La maille élémentaire contient 8 molécules.

Comme nous l'avons vu la structure pyrochlore se déduit de la structure fluorine par formation de lacunes dans le réseau des anions et établissement d'un ordre dans la répartition des cations.

Les diagrammes de Debye-Scherrer seront très voisins et présenteront en plus des interférences de la structure fluorine, un certain nombre de raies supplémentaires correspondant à des équidistances doubles. La maille réelle possède donc un paramètre double du paramètre de la structure type CaF_2.

La structure de ces composés $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ a été déterminée ([25]) et les atomes occupent les positions suivantes dans la maille élémentaire.

16 ions A en (*c*) (000), (01/4, 1/4), (1/4, 0, 1/4), (1/4, 1/4, 0) ;

16 ions B en (*d*) (1/2, 1/2, 1/2), (1/2, 1/4, 1/4), (1/4, 1/2, 1/4), (1/4, 1/4, 1/2) ;

48 ions oxygène en (*f*) ;

8 ions oxygène en (*a*) (1/8, 1/8, 1/8), (7/8, 7/8, 7/8) ;

8 lacunes en (*b*) (3/8, 3/8, 3/8), (5/8, 5/8, 5/8).

La translation à appliquer correspondant au système cubique à faces centrées et aux éléments de symétrie de la structure pour obtenir la position des atomes est la suivante :

(0, 0, 0 ; 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0).

Les 48 ions oxygène en (*f*) occupent des positions particulières ne dépendant que d'un paramètre inconnu x. Ce paramètre x est proche de 3/8 mais doit être différent pour chaque composé de ce type.

Dans la structure pyrochlore, les oxygènes occupent les positions correspondant aux ions F^- de la structure fluorine mais avec création de 8 lacunes dans le réseau des anions.

La structure se compose d'un réseau à trois dimensions d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets et dont la forme dépend du paramètre x. Le 7^e oxygène et les ions A occupent les places vides et ne sont pas indispensables à la stabilité du réseau d'octaèdres.

D'après Jona, Shirane et Pepinski ([26]) les atomes de la maille élémentaire se projettent sur le plan (110) selon la figure 19.

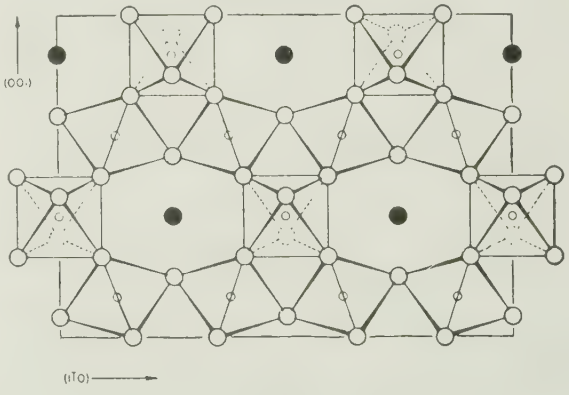


FIG. 19. — *Projection sur le plan* (110) *de la structure pyrochlore* $A_2B_2O_7$ *(Jona, Shirane, Pepinski).*

o ion B ;
● ion A ;
○ oxygène.

Les diagrammes de Debye-Scherrer présenteront les extinctions relatives à une structure cubique à faces centrées, seules les réflexions pour lesquelles les trois indices *hkl* sont de même parité ne seront pas éteintes :

condition générale *hkl* : $h + k$, $k + l$, $l + h = 2n$.

([25]) *International Tables for X ray cristallography*, 1952, **I**.

([26]) F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY, *Phys. Rev. U. S. A.* 1955, **98**, 903.

De plus il existe deux règles d'extinction spécifiques de la structure pyrochlore dues à la répartition des atomes dans la maille :

1° les ions oxygène occupant les positions (*a*) et (*f*) n'interviendront que dans les plans *hkl* ou $h + k + l = 2n + 1$ ou $4n$;

2° les cations A et B occupant les positions (*c*) et (*d*) n'interviendront dans les plans *hkl* que si :

$$\left.\begin{matrix} h = 2n+1 \\ k = 2n+1 \\ l = 2n+1 \end{matrix}\right\} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} = 4n+2 \\ = 4n+2 \\ = 4n+2 \end{matrix}\right\} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} = 4n \\ = 4n \\ = 4n \end{matrix}$$

Il en résulte que certaines réflexions seront toujours absentes dans les diagrammes. L'intensité des raies supplémentaires caractéristiques de la structure pyrochlore est presque entièrement due aux ions A et B donc sera déterminée par la différence des facteurs de structure des cations. Si cette différence est trop faible les raies de surstructure où n'interviendront plus que les ions oxygène pourront devenir invisibles sur le diagramme de Debye-Scherrer et l'indétermination sera difficile à résoudre.

B. — Caractère non stœchiométrique des composés type pyrochlore

Les phases de type pyrochlore sont des phases non stœchiométriques dont le domaine d'homogénéité peut s'étendre de part et d'autre de la composition stœchiométrique $A_2B_2O_7$.

a) D'une part par substitution d'ions zirconium Zr^{4+} à des ions terre rare A^{3+} avec suppression d'une lacune du réseau des anions.

b) D'autre part, par substitution d'ions terre rare A^{3+} à des ions zirconium Zr^{4+} avec formation d'une nouvelle lacune dans le réseau des anions.

1° Détermination de l'étendue des domaines d'homogénéité. — Nous avons déterminé par des mesures de paramètres cristallins les domaines d'homogénéité de ces phases pyrochlore dans les différents systèmes.

a) **Systèmes** $ZrO_2 — Gd_2O_3$ **et** $ZrO_2 — Sm_2O_3$. — Dans les systèmes $ZrO_2 — Gd_2O_3$ le domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore s'étend à 1 450° C de 31 à 37 mol p. 100 Gd_2O_3. De part et d'autre apparaît le domaine de la solution solide cubique qui s'étend de 8,5 à 31 mol p. 100 et de 37 à 52 mol p. 100 Gd_2O_3. Dans le système $ZrO_2 — Sm_2O_3$ le domaine de la phase pyrochlore est plus étendu et à 1 450° C il s'étend de 23 à 43 mol p. 100 Sm_2O_3. De part et d'autre se trouve également le domaine de la solution solide cubique C_1 (fig. 20). Nous n'avons pas observé dans ces systèmes de domaine biphasé cubique C_1 + pyrochlore. La phase pyrochlore

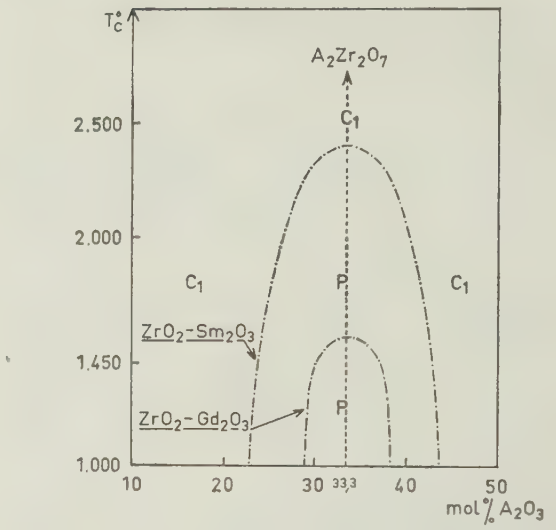


FIG. 20. — *Domaines d'homogénéité de la phase pyrochlore* P *dans les systèmes* $ZrO_2 — Gd_2O_3$ *et* $ZrO_2 — Sm_2O_3$.

disparaît au-dessus de 1 550° C dans le système : $ZrO_2 — Gd_2O_3$ et au-dessus de 2 400° C dans le système $ZrO_2 — Sm_2O_3$. La nature de cette transformation fera l'objet du paragraphe suivant.

b) **Système** $ZrO_2 — Nd_2O_3$. — La phase pyrochlore dérivant du composé $Nd_2Zr_2O_7$ possède un domaine d'homogénéité extrêmement étendu (fig. 21). Mais pour des teneurs en oxyde de néodyme inférieures à 25 mol p. 100 on observe une diminution progressive de l'intensité des raies de surstructure caractéristiques de la structure pyrochlore. Pour une teneur de 17 p. 100 les raies

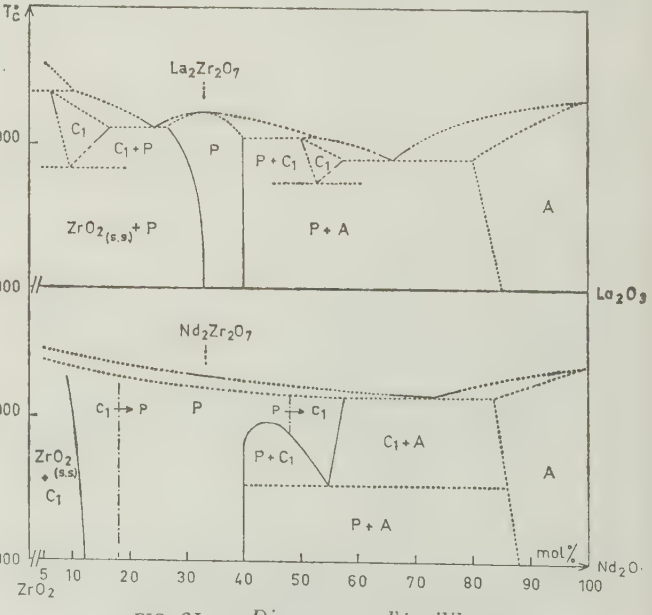


FIG. 21. — *Diagrammes d'équilibre des systèmes* $ZrO_2 — La_2O_3$ *et* $ZrO_2 — Nd_2O_3$.

de surstructure disparaissent, la structure est alors celle d'une phase cubique type fluorine. Il n'apparaît de domaine biphasé ni à 1 500° C, ni au-dessus de 2 000° C.

Pour des teneurs en oxyde de néodyme supérieures à 33 mol p. 100 on observe la même diminution progressive de l'intensité des raies de surstructure pour des produits chauffés au-dessus de 2 000° C.

Au contraire, pour les produits chauffés à 1 500° C apparaît un domaine biphasé (structure type fluorine + structure pyrochlore).

Dans le diagramme d'équilibre ZrO_2 — Nd_2O_3 il apparaît donc pour les fortes teneurs en oxyde de néodyme et à température moyenne une lacune de miscibilité entre la phase cubique et la phase pyrochlore.

A 2 000° C la phase pyrochlore s'étend de 18 à 48 mol p. 100 Nd_2O_3. De part et d'autre apparaît la solution solide cubique qui s'étend de 10 à 18 p. 100 et de 48 à 58 mol p. 100 Nd_2O_3.

A 1 800° C la phase pyrochlore s'étend jusqu'à 40 mol p. 100 Nd_2O_3. La phase de type fluorine riche en oxyde de terre rare est instable au-dessous de 1 500° C et se décompose par une réaction eutectoïde en donnant la phase pyrochlore et la solution solide de ZrO_2 dans l'oxyde Nd_2O_3 type A des oxydes de terres rares.

Le composé stœchiométrique $Nd_2Zr_2O_7$ fond à 2 280° C.

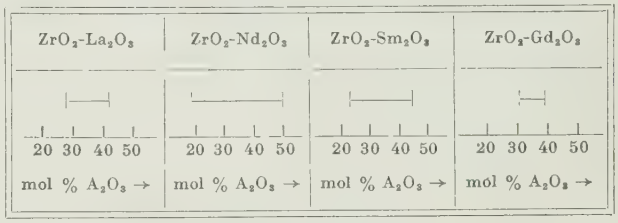
c) **Système ZrO_2 — La_2O_3.** — Le domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore s'étend à 1 400° C et 1 500° C de 33 mol p. 100 La_2O_3 (c'est-à-dire de la composition stœchiométrique $La_2Zr_2O_7$) à 39 mol p. 100 La_2O_3. La solubilité de la zircone dans le composé $La_2Zr_2O_7$ est donc sensiblement nulle ; à 2 000° C le domaine de la phase est plus étendu, 25 mol p. 100 à 40 mol p. 100 La_2O_3 environ (fig. 21) [27].

Dans les produits chauffés au-dessus de 2 000° C une phase cubique de type fluorine a été mise en évidence pour des teneurs en oxyde de lanthane comprises entre 6 et 16 mol p. 100. Cette phase se décompose vers 1 800° C en donnant la phase pyrochlore et l'oxyde ZrO_2 monoclinique. Pour des teneurs plus élevées en oxyde de lanthane existe une seconde phase cubique de type fluorine. Son domaine d'homogénéité est certainement très étroit. Elle est également instable à plus basse température et se décompose en donnant la phase pyrochlore et la solution solide de ZrO_2 dans l'oxyde A_2O_3, type A des oxydes de terres rares. Dans le système ZrO_2 — La_2O_3 les domaines d'homogénéité des phases de type fluorine et pyrochlore sont donc séparés par des domaines biphasés (structure fluorine + structure pyrochlore). Le composé stœchiométrique $La_2Zr_2O_7$ fond à 2 180° C.

2° **Interprétation.** — La formule générale de ces phases peut s'écrire :

$$A^{3+}_{2\pm x}\ Zr^{4+}_{2\mp x}\ O_{7\mp\frac{x}{2}}\ \square_{\frac{x}{2}}.$$

Leurs domaines d'homogénéité ont donc des étendues maximales très variables indiquées dans le tableau suivant :



On remarque que :

a) Le domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore est relativement peu étendu dans le système :

$$ZrO_2 — La_2O_3.$$

b) Au contraire, son étendue est très importante dans le système ZrO_2 — Nd_2O_3 et elle décroît ensuite pour les autres systèmes ZrO_2 — A_2O_3 à mesure que le rayon ionique de l'élément trivalent A^{3+} diminue. Or, il semblait logique de supposer que le domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore $A_2Zr_2O_7$ était d'autant plus étendu que les 2 ions A^{3+} et Zr^{4+} avaient des dimensions plus voisines.

Nous proposons l'interprétation suivante de ce phénomène. L'étendue du domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore est déterminée par deux facteurs :

1° **La possibilité de substitution** dans le composé stœchiométrique $A_2Zr_2O_7$ des ions trivalents A^{3+} par des ions tétravalents Zr^{4+} ou des ions Zr^{4+} par des ions A^{3+}. Cette substitution sera d'autant plus facile que le rayon ionique $r_{A^{3+}}$ sera plus voisin de celui du zirconium, c'est-à-dire d'autant plus petit. On devrait donc observer des domaines d'homogénéité d'étendue croissante en passant de la phase $La_2Zr_2O_7$ à la phase $Gd_2Zr_2O_7$.

$$La_2Zr_2O_7 < Nd_2Zr_2O_7 < Sm_2Zr_2O_7 < Gd_2Zr_2O_7.$$

2° **Les conditions de stabilité de la phase pyrochlore,** cette phase ne sera stable que si le rapport des rayons ioniques $R = \frac{r_{A^{3+}}}{r_{Zr^{4+}}}$ est supérieur à 1,2.

Le remplacement d'une certaine fraction x des ions A^{3+} par des ions Zr^{4+} entraîne pour le composé non stœchio-

[27] M. PEREZ Y JORBA et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. Chim.* (1959), 1967.

Thèse M. PEREZ Y JORBA, 1962.

métrique $(A_{2-x}Zr_x)Zr_2O_{7+\frac{x}{2}}$ une variation du rapport *réel* R des dimensions des ions situés dans les deux positions cationiques de la structure :

$$R = \frac{r_{(A_{2-x}Zr_x)}}{r_{Zr}}$$

$r_{(A_{2-x}Zr_x)}$ étant le rayon moyen des ions situés dans les positions des ions trivalents de la structure pyrochlore.

$$r_{(A_{2-x}Zr_x)} = \frac{1}{2}\left[(2-x)r_A + xr_{Zr}\right].$$

De même pour les phases plus riches en oxyde de terre rare :

$$R = \frac{r_A}{r_{(Zr_{2-x}A_x)}}.$$

Le rapport R passe par un maximum R_S à la composition stœchiométrique et décroît de part et d'autre de cette composition.

La phase pyrochlore cessera d'être stable lorsque le rapport R atteindra la valeur limite $R_L = 1{,}2$ correspondant à une valeur limite x_L de la fraction des ions substitués. Cette limite x_L peut être calculée pour les différents systèmes envisagés. Pour les phases riches en zircone $(A_{2-x}Zr_x)Zr_2O_{7+\frac{x}{2}}$:

$$R_L = \frac{(2-x)r_A + xr_{Zr}}{2r_{Zr}}$$

et :

$$x = 2\,\frac{r_A - R_L r_{Zr}}{r_A - r_{Zr}} \quad \text{avec} \quad R_L = 1{,}2$$

Nos résultats sont les suivants (fig. 22) :

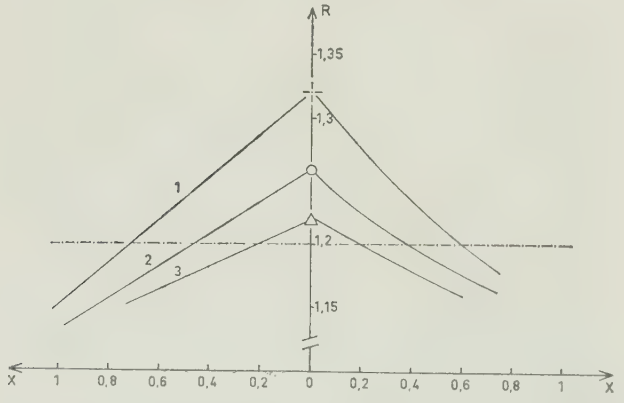


FIG. 22. — *Détermination graphique de l'étendue des domaines d'homogénéité des phases pyrochlore des systèmes :*

1 : ZrO_2 — Nd_2O_3 ;
2 : ZrO_2 — Sm_2O_3 ;
3 : ZrO_2 — Gd_2O_3.

Systèmes	x_L	Limite du domaine d'homogénéité mol p. 100 A_2O_3	
		calculée	mesurée
ZrO_2 — La_2O_3	1,14	12,1	25
ZrO_2 — Nd_2O_3	0,72	19,1	18
ZrO_2 — Sm_2O_3	0,47	23,6	23-24
ZrO_2 — Gd_2O_3	0,22	28,7	29-30

Pour les phases riches en terres rares $(Zr_{2-x}A_x)A_2O_{7-\frac{x}{2}}$:

$$R_L = \frac{2r_A}{(2-x)r_{Zr} + xr_A} \qquad x = \frac{2(r_A - R_L r_{Zr})}{R_L(r_A - r_{Zr})}.$$

Systèmes	x_L	Limite du domaine d'homogénéité mol p. 100 A_2O_3	
		calculée	mesurée
ZrO_2 — La_2O_3	0,9	56,8	40
ZrO_2 — Nd_2O_3	0,60	48,1	48
ZrO_2 — Sm_2O_3	0,39	42,5	43
ZrO_2 — Gd_2O_3	0,20	37,9	37,5

On remarque qu'il existe un excellent accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées pour les limites des domaines d'homogénéité des phases pyrochlore $Nd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$. Dans les systèmes ZrO_2 — A_2O_3 où (A = Nd, Sm, Gd) c'est donc le facteur « stabilité de phase » qui détermine la limite du domaine. Au contraire dans le système ZrO_2 — La_2O_3 c'est la possibilité de substitution qui impose les conditions les plus strictes et détermine les limites du domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore.

C. — Transformation ordre-désordre des composés $A_2B_2O_7$

1° Étude des composés $Gd_2Zr_2O_7$ et $Sm_2Zr_2O_7$. — Le composé $Gd_2Zr_2O_7$ est stable jusqu'à 1 550° C. En effet, après des traitements thermiques prolongés à des températures inférieures à 1 550° C, le diagramme de Debye-Scherrer présente toujours les raies caractéristiques de la structure pyrochlore. Mais après chauffage à des températures supérieures à 1 550° C suivi de trempe, on constate que les raies supplémentaires disparaissent ; le diagramme obtenu est celui de la solution solide cubique type fluorine qui est alors stable jusqu'à la température de fusion. Par chauffage ultérieur à plus basse température, 1 400° C par exemple, les raies caractéristiques réapparaissent. Le composé $Gd_2Zr_2O_7$ subit donc une transformation ordre-désordre. A haute

température, la phase désordonnée est de type fluorine, les ions Zr^{4+} et Gd^{3+} sont répartis au hasard dans les positions cationiques de la structure. A plus basse température, ces ions adoptent la répartition ordonnée de la structure pyrochlore. La température de transition ordre-désordre T_M est voisine de 1 550° C pour le composé stœchiométrique $Gd_2Zr_2O_7$.

Le paramètre cristallin de la phase ordonnée type pyrochlore est $a = 10{,}520$ Å ; celui de la phase de type fluorine est $a = 5{,}260$ Å donc a fluorine $= 1/2$ (a pyrochlore). Il en résulte que l'on observe au cours de la transformation aucun déplacement des raies fondamentales (correspondant à la maille $a = 5{,}260$ Å). La transformation est seulement révélée par l'apparition des raies de surstructure correspondant à l'existence d'une maille d'arête double.

Nous avons étudié la transformation phase fluorine (désordonnée) → phase pyrochlore (ordonnée) sur un échantillon trempé depuis 1 800° C. La réaction est extrêmement lente au-dessous de 1 350° C. Après 48 heures de chauffage à 1 000° C, aucune raie de surstructure n'apparaît sur le diagramme de Debye-Scherrer. Il en est de même dans le cas d'un échantillon chauffé 3 heures à 1 350° C. Au contraire, à 1 400° C, la transformation est rapide : après 10 minutes seulement de chauffage à cette température, on observe l'apparition des raies de surstructure caractéristiques de la structure pyrochlore ; l'élargissement de ces raies indique que l'ordre est loin d'être parfait. Le degré d'ordre augmente progressivement et, après 30 minutes de chauffage à 1 400° C, les raies de surstructure sont parfaitement fines.

Le composé $Sm_2Zr_2O_7$ subit également la transformation ordre-désordre. Mais dans ce cas la température de transition est beaucoup plus élevée. En effet, après chauffage de nos échantillons à des températures progressivement croissantes jusqu'à 2 000° C, on n'observe aucune modification du diagramme de Debye-Scherrer du composé de type pyrochlore. C'est seulement dans le diagramme des échantillons trempés depuis 2 400° C que l'on note la disparition des raies de surstructure et la formation de la solution solide désordonnée. La température de transition est donc voisine de 2 400° C. La transformation désordre-ordre pouvant se produire à des températures très élevées est extrêmement rapide. Il en résulte qu'il est très difficile de conserver par trempe la forme désordonnée. Ce résultat a pu être obtenu grâce aux possibilités d'hypertrempe réalisables au four à images.

2° Étude des composés $Nd_2Zr_2O_7$ et $La_2Zr_2O_7$. — Les composés $Nd_2Zr_2O_7$ et $La_2Zr_2O_7$ sont stables jusqu'à leur température de fusion (2 280° C et 2 180° C). Il n'a pas été possible d'obtenir la forme désordonnée de ces composés par traitement thermique suivi de trempe.

Mais on sait qu'il est possible d'obtenir d'importants renseignements sur l'état de haute température d'un système en utilisant les méthodes de préparation à partir de l'état amorphe. On pouvait donc penser que la phase désordonnée pourrait être obtenue par chauffage d'un coprécipité des deux oxydes à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation. C'est bien ce qui a été constaté après chauffage à 800° C d'un coprécipité de zircone et d'oxyde de lanthane en proportions convenables, on obtient une solution solide désordonnée du type fluorine. Cette phase est métastable et par chauffage à une température supérieure (1 300° C par exemple) elle donne naissance au composé pyrochlore $La_2Zr_2O_7$. Un résultat analogue a été obtenu dans l'étude du système $ZrO_2 — Nd_2O_3$. Dans ces deux systèmes, les structures désordonnées ne peuvent être régénérées par chauffage à plus haute température : les températures de transition ordre-désordre seraient supérieures aux températures de fusion.

Dans les composés de type pyrochlore des systèmes $ZrO_2 — A_2O_3$ envisagés, l'état ordonné est donc d'autant plus stable que le rayon de l'ion trivalent est plus élevé.

Systèmes	$r_{A^{3+}}$	θ^0_M
$ZrO_2 — La_2O_3$	1,14	Ordonné à toute température
$ZrO_2 — Nd_2O_3$	1,04	
$ZrO_2 — Sm_2O_3$	1,00	2 400
$ZrO_2 — Gd_2O_3$	0,97	1 550
$ZrO_2 — Dy_2O_3$	0,92	Désordonné à toute température

Il est remarquable de constater que l'on retrouve la même variation de stabilité des deux états de la phase dans l'étude des températures de destruction des phases désordonnées métastables préparées à partir de l'état amorphe. La température d'établissement de l'ordre donnant naissance à la structure stable pyrochlore est d'autant plus basse que le rayon de l'ion trivalent est plus grand.

3° Variation de la température de transition en fonction de la composition. — Nous avons étudié les variations de la température de transition ordre-désordre des phases pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ et $Sm_2Zr_2O_7$ en fonction de la composition à l'intérieur du domaine d'homogénéité de ces phases.

a) **Système $Zr_2O — Gd_2O_3$.** — Nous avons préparé deux phases de type pyrochlore contenant respectivement 31,5 mol p. 100 et 37,5 mol p. 100 Gd_2O_3. Ces compositions sont situées de part et d'autre de la composition stœchiométrique $Gd_2Zr_2O_7$ (33,3 p. 100 mol Gd_2O_3).

Elles subissent la transformation ordre-désordre à 1 500° C pour la phase à 31,5 mol p. 100 Gd_2O_3 et 1 400° C pour la phase contenant 37,5 mol p. 100 Gd_2O_3.

La température de transition est donc maximum à la composition stœchiométrique et décroît de part et d'autre de cette composition (fig. 23).

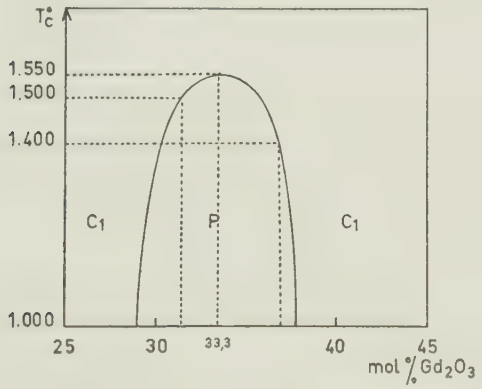


FIG. 23. — *Variation en fonction de la composition de la température de transition ordre-désordre de la phase pyrochlore* $Gd_2Zr_2O_7$.

b) **Système** $ZrO_2 — Sm_2O_3$. — Nous avons préparé deux phases de type pyrochlore contenant respectivement 25 mol p. 100 et 42,5 mol p. 100 Sm_2O_3. Elles subissent la transformation ordre-désordre aux environs de 1 800° C.

Comme dans le cas du système $ZrO_2 — Gd_2O_3$ la température de transition est donc maximum à la composition stœchiométrique et s'abaisse de part et d'autre de cette composition.

Dans ces deux systèmes les domaines d'homogénéité des phases pyrochlore sont des domaines fermés limités par la ligne de transformation ordre-désordre. En aucun cas, nous n'avons pu observer l'existence d'un domaine biphasé phase ordonnée (pyrochlore) + phase désordonnée (fluorine).

Lorsque l'on s'approche des limites du domaine de la phase pyrochlore on constate une disparition progressive des raies supplémentaires dans le système $ZrO_2 — Nd_2O_3$ et au contraire une disparition brutale de ces raies dans le système $ZrO_2 — Gd_2O_3$.

A l'intérieur du domaine d'homogénéité l'intensité des raies de surstructure décroît à mesure que l'on s'éloigne de la composition stœchiométrique. La loi de variation de l'intensité en fonction de l'écart x à la stœchiométrie est de la forme $I_{S_x} = I_S(1 - x)^2 \times K$ en négligeant la contribution des ions oxygène (I_S est l'intensité d'une raie de surstructure à la composition stœchiométrique).

Nous avons calculé dans les trois systèmes :

$$ZrO_2 — Gd_2O_3, \quad ZrO_2 — Sm_2O_3, \quad ZrO_2 — Nd_2O_3$$

pour les compositions des échantillons préparés, l'intensité de la raie de surstructure 331 de la phase pyrochlore en fonction de x écart à la stœchiométrie.

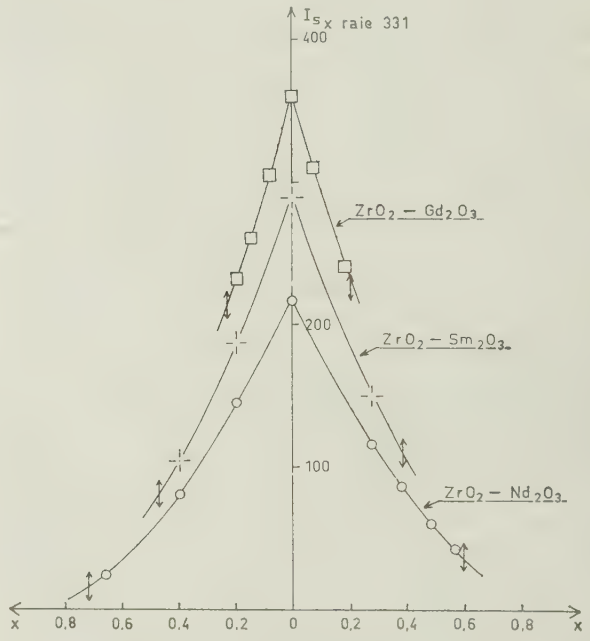


FIG. 24. — *Variation de l'intensité* I_{S_x} *(unités arbitraires) de la raie 331 de la structure pyrochlore en fonction de* x *écart à la stœchiométrie. Limites de stabilité de la phase pyrochlore.*

La figure 24 représente les variations de l'intensité I_{S_x} de cette raie 331 en fonction de x. Pour un système donné I_{S_x} passe par un maximum à la composition stœchiométrique et diminue de part et d'autre de cette composition.

Sur les courbes sont également indiquées les limites de stabilité de la phase pyrochlore. Nous remarquons qu'aux limites des domaines d'homogénéité :

1° dans le système $ZrO_2 — Gd_2O_3$ la raie 331 possède encore une intensité notable ;

2° dans le système $ZrO_2 — Nd_2O_3$ au contraire, cette même raie est presque éteinte.

C'est ce que nous avons constaté expérimentalement.

D. — Solutions solides entre composés de type pyrochlore

Les composés de type pyrochlore que nous avons préparés présentent des diagrammes de Debye-Scherrer extrêmement voisins et leurs paramètres cristallins varient linéairement suivant le rayon ionique de l'élément des terres rares (fig. 25).

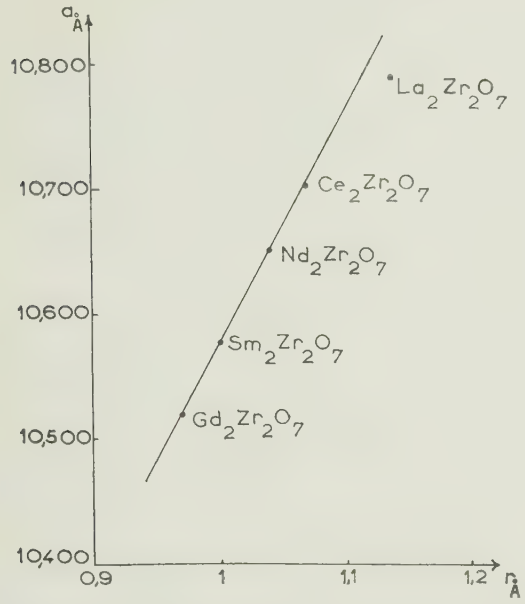


FIG. 25. — *Variation des paramètres cristallins des différents composés type pyrochlore* $A_2Zr_2O_7$ *en fonction du rayon ionique* $r_{A^{3+}}$ *de l'ion trivalent.*

	$Gd_2Zr_2O_7$	$Sm_2Zr_2O_7$	$Nd_2Zr_2O_7$	$La_2Zr_2O_7$
a Å	10,520	10,576	10,650	10,797
$r_{A^{3+}}$	0,97	1	1,04	1,14

D'autre part, ces composés peuvent former entre eux des séries continues de solutions solides présentant la transformation ordre-désordre à des températures variables.

a) **Préparation et condition de formation des solutions solides.** — Nous avons préparé les solutions solides $(1-x)A_2Zr_2O_7 - xA'_2Zr_2O_7$ par coprécipitation à l'état amorphe à partir du mélange des solutions des trois constituants : l'oxychlorure de zirconium et les chlorures des deux éléments trivalents.

Par chauffage du coprécipité à 1 450° C, on observe la formation d'une solution solide $(A_{1-x}A'_x)_2Zr_2O_7$.

La formation d'une solution solide entre deux composés pyrochlore n'est possible que si le rapport $r_{A'}/r_A$ est compris entre 1 et 1,22. C'est ainsi que nous avons observé la formation d'une solution solide entre les composés $Sm_2Zr_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$($r_{Sm}/r_{Gd} = 1,03$)

Au contraire si le rapport $r_{A'}/r_A$ est supérieur à 1,22 il n'existe pas de solution solide étendue et un composé $AA'O_3$ de type pérovskite apparaît [28]. C'est le cas par exemple dans le système :

$$ZrO_2 - La_2O_3 - Dy_2O_3 \quad (r_{La}/r_{Dy} = 1,23).$$

Lorsqu'il existe une solution solide totale entre deux composés de type pyrochlore le paramètre de la solution solide varie linéairement entre les valeurs correspondant aux deux composés. Par exemple, dans le système :

$$Gd_2Zr_2O_7 - Sm_2Zr_2O_7 \text{ (fig. 26).}$$

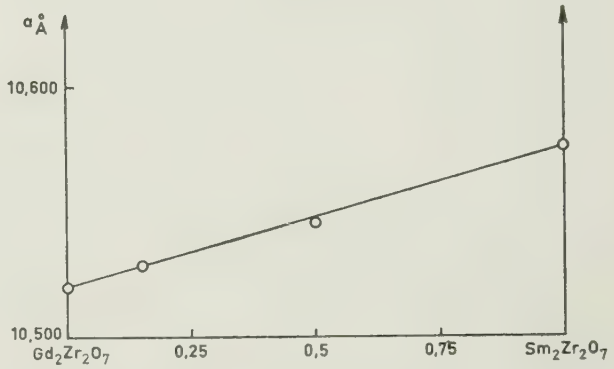


FIG. 26. — *Variation du paramètre cristallin des solutions solides entre les deux composés* $Gd_2Zr_2O_7$ *et* $Sm_2Zr_2O_7$.

	$Gd_2Zr_2O_7$	$(Gd_{0,85}Sm_{0,15})_2Zr_2O_7$	$(Gd_{0,5}Sm_{0,5})_2Zr_2O_7$	$Sm_2Zr_2O_7$
a Å	10,520	10,529	10,547	10,576

b) **Variation de la température de transition ordre-désordre.** — Comme nous l'avons indiqué la stabilité d'un composé type pyrochlore augmente lorsque le rayon ionique de l'élément des terres rares augmente. Nous avons pensé qu'il serait possible de modifier la température de transition ordre-désordre d'un composé donné $Gd_2Zr_2O_7$ par exemple par remplacement partiel d'ions Gd^{3+}, par des ions de plus grande ou plus petite dimension.

Nous avons constaté en effet que la température de transition des solutions solides $Gd_2Zr_2O_7 - Sm_2Zr_2O_7$ augmentait avec la teneur en oxyde de samarium. Par exemple une solution solide de composition :

$$(Sm_{0,15}Gd_{0,85})_2Zr_2O_7$$

présente la transformation ordre-désordre aux environs de 1 800° C.

Inversement, il est possible d'abaisser la température de transition par remplacement d'ions Gd^{3+} par des ions de plus petite dimension par exemple Dy^{3+}. Nous avons préparé une solution solide de formule :

$$(Dy_{0,1}Gd_{0,9})_2Zr_2O_7 ;$$

[28] S. J. SCHNEIDER et R. S. ROTH. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, **43**, 115.

sa structure est de type pyrochlore après chauffage à 1 450° C et de type fluorine après chauffage à 1 500° C.

Par substitution de 10 p. 100 des ions Gd^{3+} par des ions Dy^{3+} dans le composé $Gd_2Zr_2O_7$ la température de transition ordre-désordre est donc abaissée de 1 550° à 1 500° C environ.

Dans les phases plus riches en oxyde de dysprosium, la transformation ordre-désordre n'apparaît plus et le diagramme de Debye-Scherrer des solutions solides présente seulement les interférences d'une phase de type fluorine dont le paramètre a diminue régulièrement quand la teneur en oxyde de dysprosium augmente.

	a_{fluorine}	θ_M	$a_{\text{pyrochlore}}$
$Gd_2Zr_2O_7$	5,260	1 550°	10,520
$(Dy_{0,1}Gd_{0,9})_2Zr_2O_7$	5,255	1 500°	10,512
$(Dy_{0,18}Gd_{0,82})_2Zr_2O_7$	5,253	Pas de phase pyrochlore	
$(Dy_{0,25}Gd_{0,75})_2Zr_2O_7$	5,247		
$(Dy_{0,5}Gd_{0,5})_2Zr_2O_7$	5,240		
ZrO_2-33 mol p. 100 Dy_2O_3	5,223		

Les rayons ioniques moyens des ions trivalents pour les deux solutions solides $(Dy_{0,1}Gd_{0,9})_2Zr_2O_7$ et $(Dy_{0,18}Gd_{0,82})_2Zr_2O_7$ sont respectivement 0,961 Å et 0,964 Å. Cette remarque permet de déterminer la limite de stabilité des phases pyrochlore dans les systèmes ZrO_2 — A_2O_3 : la formation d'une telle phase n'est possible pratiquement que si le rayon ionique de l'élément trivalent est supérieur à 0,96 Å.

c) **Création d'une transformation ordre-désordre dans une solution solide entre deux phases ne présentant pas de transformation.** — Les résultats des expériences précédentes nous ont conduit à penser qu'il serait possible de préparer des solutions solides présentant une transformation ordre-désordre entre deux phases ne présentant pas de transformation par exemple une phase fluorine et une phase pyrochlore.

Comme nous l'avons montré, le composé pyrochlore $Nd_2Zr_2O_7$ est stable jusqu'à la température de fusion. D'autre part, dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3 il n'existe qu'une solution solide étendue type fluorine. La phase de formule « $Dy_2Zr_2O_7$ » conserve à toute température la structure fluorine.

Nous avons préparé une solution solide de formule :

$$(Nd_{0,35}Dy_{0,65})_2Zr_2O_7.$$

Le rayon ionique moyen des éléments trivalents est $r = 0{,}35\ r_{Nd^{3+}} + 0{,}65\ r_{Dy^{3+}} = 0{,}964$. L'étude des variations de la température de transition des solutions solides contenant $Gd_2Zr_2O_7$ permettait de penser que cette solution solide présenterait une transformation ordre-désordre aux environs de 1 500° C. C'est bien ce qui a été constaté. Cette solution solide subit la transformation à 1 500° C.

La simple considération du facteur dimensionnel nous a donc permis de préparer des solutions solides présentant une transformation ordre-désordre à une température déterminée à l'avance, alors qu'aucun des deux constituants de la solution solide ne présentait de transformation.

Le tableau suivant résume nos résultats sur la variation de la température de transition en fonction du rayon ionique de l'élément des terres rares.

	$r_{A^{3+}}$	θ^0_M
$Gd_{2,18}Zr_{1,82}O_{6,91}$	0,96	~ 1 400
$Gd_{0,91}Zr_{2,08}O_{7,04}$	0,962	1 500
$(Dy_{0,1}Gd_{0,9})_2Zr_2O_7$	0,964	1 500
$(Nd_{0,35}Dy_{0,65})_2Zr_2O_7$	0,964	1 500
$Gd_2Zr_2O_7$	0,97	1 550
$(Sm_{0,15}Gd_{0,85})_2Zr_2O_7$	0,974	1 800
$Sm_2Zr_2O_7$	1	2 400

CHAPITRE V

DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES ZIRCONE-OXYDES DE TERRES RARES

L'ensemble des recherches que nous venons de décrire nous conduit à proposer de nouveaux diagrammes d'équilibre des systèmes zircone-oxydes de terres rares.

Nous décrirons brièvement ces diagrammes qui sont représentés figure 27. Pour faciliter cette description nous considérerons tout d'abord le domaine compris entre 0 et 60 mol p. 100 environ d'oxyde de terre rare A_2O_3 ; puis le domaine 60-100 mol p. 100 A_2O_3. C'est en effet aux environs de 60 mol p. 100 A_2O_3 que se situe la limite du domaine d'homogénéité de la solution solide cubique C_1.

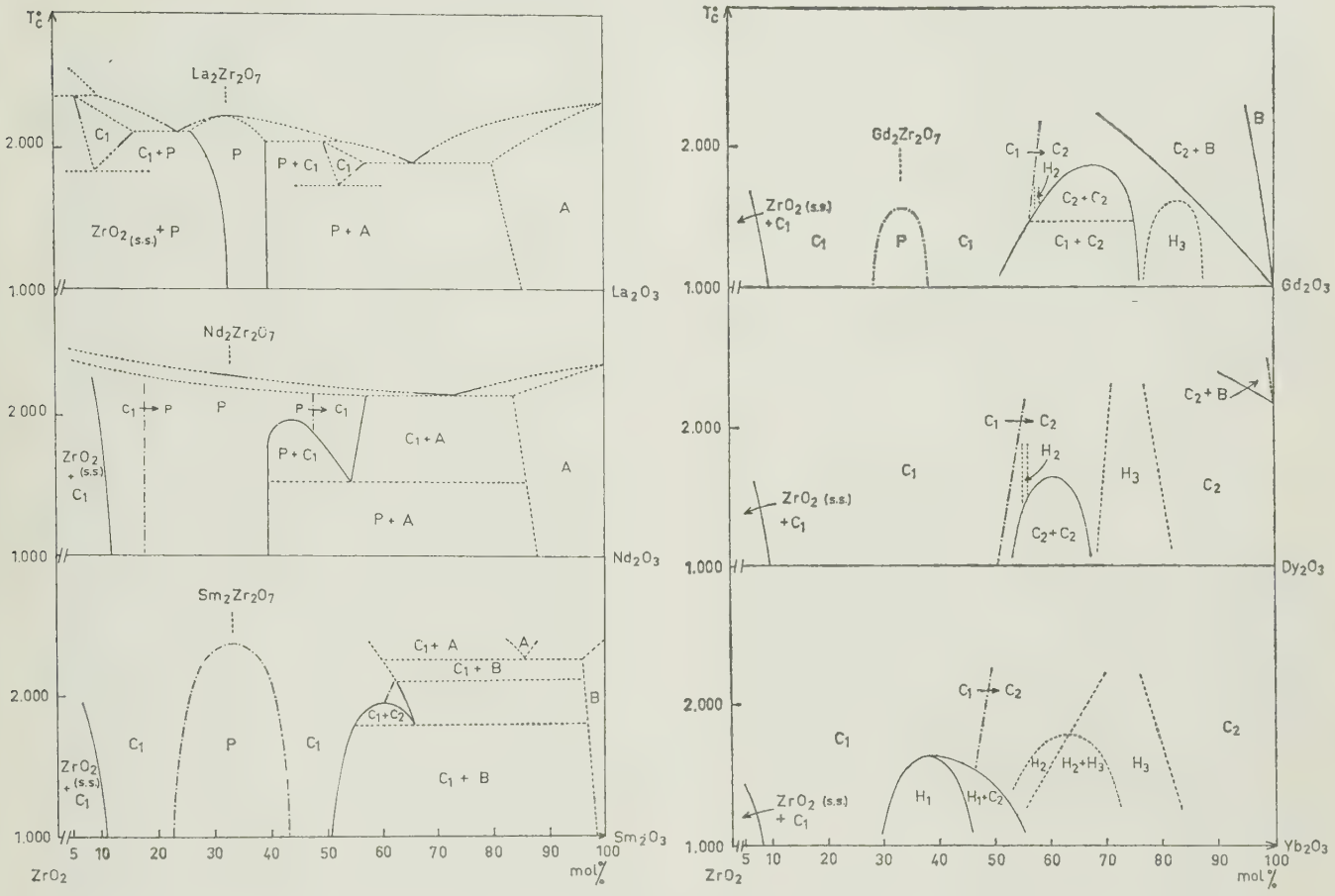


FIG. 27. — *Diagrammes d'équilibre proposés.*

A. — Description des diagrammes entre 0 et 60 mol p. 100 A_2O_3

Ce domaine est celui de la solution solide cubique C_1 de l'oxyde de terre rare dans la zircone et des phases résultant de sa transformation à basse température.

1° Le diagramme le plus simple est celui du système ZrO_2 — Dy_2O_3. La phase C_1 est stable dans tout le domaine et ne subit aucune transformation.

2° Dans le système ZrO_2 — Yb_2O_3 ($r_{Yb^{3+}} < r_{Dy^{3+}}$) la phase C_1 subit une transformation conduisant à la phase rhomboédrique H_1 dont le domaine d'homogénéité, fermé, cesse à 1 620° C.

3° Dans les autres systèmes ZrO_2 — A_2O_3 ($r_{A^{3+}} > r_{Dy^{3+}}$) apparaît la phase pyrochlore. Son domaine très limité dans le système ZrO_2 — Gd_2O_3 est beaucoup plus important dans les systèmes ZrO_2 — Sm_2O_3 et ZrO_2 — Nd_2O_3. Sa stabilité thermique augmente également comme nous l'avons montré à mesure que le rayon ionique de l'élément terre rare augmente. Simultanément, la stabilité de la phase C_1 diminue : dans les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3 et ZrO_2 — Sm_2O_3 elle est stable de part et d'autre de la phase pyrochlore jusqu'à la température ordinaire ; dans le système ZrO_2 — Nd_2O_3 elle cesse en un point eutectoïde à 1 500° C pour les fortes teneurs en oxyde de terre rare ; dans le système ZrO_2 — La_2O_3 elle n'existe que dans deux petits domaines tous deux terminés par des points eutectoïdes au-dessus de 1 800° C.

On remarquera d'autre part qu'en fonction de la composition, la transition $C_1 \rightarrow P \rightarrow C_1$ s'effectue d'une manière continue dans les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3 et ZrO_2 — Sm_2O_3 ; dans le système ZrO_2 — Nd_2O_3 la transition est continue à toute température pour les faibles teneurs en oxyde de néodyme et à haute température seulement pour les fortes teneurs en oxyde de néodyme ; à basse température apparaît un domaine biphasé $C_1 + P$. Enfin, dans le système ZrO_2 — La_2O_3, les domaines des phases P et C_1 sont toujours séparés par des domaines biphasés.

Cet ensemble de résultats montre que la phase pyrochlore acquiert un caractère de phase intermédiaire distincte de la solution primaire de plus en plus pro-

noncé à mesure que le rayon ionique de l'élément terre rare augmente. On notera d'ailleurs que la courbe de fusion que nous avons partiellement établie à l'aide du four à images présente un point de fusion congruente à 2 180° C pour la composition $La_2Zr_2O_7$.

C'est seulement l'étude comparée des différents systèmes qui a permis d'expliquer la constitution complexe du système ZrO_2 — La_2O_3 et de comprendre les divergences qui s'étaient manifestées à propos de ce système, entre les résultats des différents expérimentateurs.

Aux environs de 60 mol p. 100 A_2O_3, le domaine de la solution solide C_1 cesse soit par apparition d'une structure nouvelle, soit par transformation continue $C_1 \rightarrow C_2$.

B. — Description des diagrammes entre 60 mol p. 100 et 100 mol p. 100 A_2O_3

Ce domaine est occupé par les solutions solides de la zircone dans les différentes variétés des oxydes de terres rares et par leurs phases nouvelles résultant de leurs transformations. Nous avons montré comment les diagrammes se modifient à mesure que l'on passe du système ZrO_2 — La_2O_3 au système ZrO_2 — Yb_2O_3, c'est-à-dire à mesure que le rayon ionique $r_{A^{3+}}$ diminue.

1° La solution solide hexagonale A, de la zircone dans la forme A des oxydes de terres rares a son étendue maximale dans le système ZrO_2 — La_2O_3 ; elle est un peu moins étendue dans le système ZrO_2 — Nd_2O_3 et se réduit à un très petit domaine à haute température dans le système ZrO_2 — S_2mO_3.

2° La solution solide monoclinique B, de la zircone dans la forme B des oxydes de terres rares est stable à toute température dans le système ZrO_2 — Sm_2O_3. Elle cesse à 1 000° C dans le système ZrO_2 — Gd_2O_3 et n'apparaît qu'à très haute température dans le système ZrO_2 — Dy_2O_3.

3° La solution solide cubique C_2 résultant de l'évolution continue de la structure de la solution solide C_1 apparaît dans un très petit domaine dans le système ZrO_2 — Sm_2O_3. Elle ne cesse ensuite de s'étendre vers les fortes teneurs en oxyde de terre rare dans les systèmes ZrO_2 — Gd_2O_3, ZrO_2 — Dy_2O_3 et ZrO_2 — Yb_2O_3. Simultanément, la lacune de miscibilité mise en évidence dans son domaine d'homogénéité diminue et n'apparaît plus dans le système ZrO_2 — Yb_2O_3.

Les domaines d'homogénéité des phases hexagonales H_2 et H_3 résultant des transformations de la solution solide C_2 augmentent à mesure que le rayon ionique $R_{A^{3+}}$ diminue. Il faut cependant noter que par suite de la très faible variation des paramètres cristallins dans le système ZrO_2 — Yb_2O_3, nos déterminations des limites de phases dans ce diagramme demeurent imprécises.

Enfin, l'étude des températures de fusion nous a permis de montrer l'existence d'un eutectique dans les systèmes ZrO_2 — La_2O_3 et ZrO_2 — Nd_2O_3 pour une teneur en oxyde de terre rare voisine de 65-70 mol p. 100 A_2O_3. Les températures eutectiques sont environ de 1 900° C pour le système ZrO_2 — La_2O_3 et 2 100° C pour le système ZrO_2 — Nd_2O_3.

C. — Interprétation de ces différents diagrammes

La diversité des diagrammes d'équilibre que nous venons d'étudier n'est donc qu'apparente. Tous les diagrammes considérés se rattachent à un même type et leur complexité résulte de l'apparition pour certaines compositions de structures nouvelles résultant vraisemblablement de la création de différents états ordonnés dans la structure de la solution solide de haute température.

Les variations de stabilité de ces phases ont été reliées aux variations du rayon ionique de l'élément trivalent des terres rares. Cette caractéristique dimensionnelle est un facteur essentiel de l'évolution des diagrammes d'équilibre dans la série considérée.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié les systèmes zircone-oxydes de terres rares et établi leurs diagrammes d'équilibre. Nous pouvons résumer nos principales conclusions de la manière suivante :

1° La zircone existe sous deux formes allotropiques, l'une monoclinique, l'autre quadratique. Les oxydes de terres rares présentent trois structures suivant la valeur du rayon ionique de l'élément terre rare : hexagonale, monoclinique, cubique type Tl_2O_3. *L'oxyde de gadolinium subit une transformation cubique* $\leftrightarrows$ *monoclinique à 1 000° C, l'oxyde de dysprosium subit la même transformation aux environs de 2 400° C. La dissolution de la zircone dans les oxydes de samarium, gadolinium et dysprosium diminue l'étendue du domaine de stabilité de la structure monoclinique.*

2° A haute température les oxydes de terres rares forment avec la zircone des solutions solides étendues de structure fluorine. Quand la teneur en oxyde de terre rare augmente, la structure évolue d'une manière continue du type fluorine au type Tl_2O_3.

La structure Tl_2O_3 *dérive simplement de la structure*

fluorine par création de lacunes réparties d'une manière ordonnée dans le réseau anionique.

A basse température, des lacunes de miscibilité apparaissent dans le domaine de cette solution solide. Elles sont d'autant plus étendues que le rayon ionique de l'élément terre rare est plus élevé.

3° La solution solide de haute température subit au cours du refroidissement des transformations conduisant à quatre phases nouvelles :

une phase cubique P *type pyrochlore : systèmes :*

ZrO_2—La_2O_3, ZrO_2—Nd_2O_3, ZrO_2—Sm_2O_3, ZrO_2—Gd_2O_3;

une phase rhomboédrique H_1 *: système* ZrO_2 — Yb_2O_3 ;
deux phases hexagonales H_2 *et* H_3 *: systèmes :*

ZrO_2 — Gd_2O_3, ZrO_2 — Dy_2O_3 et ZrO_2 — Yb_2O_3.

Leurs structures dérivent simplement des structures de type fluorine ou Tl_2O_3 *de la solution solide mère de haute température.*

4° Le mécanisme de formation de ces phases a été déterminé au cours de l'étude détaillée des phases pyrochlore. La structure pyrochlore se forme à partir de la structure fluorine par une transformation ordre-désordre. La température de transition augmente régulièrement à mesure que le rayon ionique de l'élément terre rare augmente.

Il en résulte la possibilité de créer à une température déterminée à l'avance une transformation ordre-désordre dans une solution solide entre deux phases ne présentant pas de telle transformation : par exemple entre le composé $Nd_2Zr_2O_7$ *(ordonné à toute température) et la solution solide «* $Dy_2Zr_2O_7$ *» (désordonnée à toute température).*

Les domaines d'homogénéité de ces phases pyrochlore ont été déterminés et une interprétation théorique de l'étendue de ces domaines a été proposée. Il existe un excellent accord entre les valeurs calculées pour les compositions limites et les déterminations expérimentales.

Ces remarquables propriétés des phases pyrochlore résultent du caractère de leur structure qui est déterminée essentiellement par des considérations géométriques.

5° Finalement, nos expériences nous conduisent à proposer de nouveaux diagrammes d'équilibre pour les systèmes zircone-oxydes de terres rares.

Ces diagrammes sont caractérisés par l'existence d'une solution solide cubique de haute température présentant de multiples transformations au cours du refroidissement.

Leur diversité est déterminée par la modification régulière de la stabilité et des propriétés des phases nouvelles en fonction des caractéristiques géométriques des éléments des terres rares.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Cermets.

Vu et approuvé :
Paris, le 26 mars 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

M. PEREZ Y JORBA.

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3888, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 4476. — 9-1962

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 7**, 1962